

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

**Instituto de Física**

**Programa de Pós-Graduação em Física**

**LAURA CÓRDOVA MATTE**

**ESTUDO DOS EFEITOS DAS CONDIÇÕES DE  
PROCESSAMENTO SOBRE PROPRIEDADES DE  
FILMES DE PVDF-TRFE**

**PORTO ALEGRE**

**2018**

**Laura Córdova Matte**

**Estudo dos efeitos das condições de processamento sobre  
propriedades de filmes de PVDF-TrFE**

Dissertação elaborada sob orientação do Prof. Dr. Carlo Requião da Cunha apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlo Requião da Cunha

Porto Alegre

2018



*Ao vô Virgílio,  
o primeiro cientista da família.*

# AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Carlo Requião da Cunha por todo o apoio durante o mestrado, e também por ter me recebido de braços abertos na UFRGS.

Aos membros da banca pela disponibilidade.

Ao professor Henri Boudinov pela dedicação e pela generosidade em todos os (numerosos) momentos de dificuldade.

Ao professor Silvio Buchner pelo auxílio na realização das medidas de DSC.

Ao professor Marcelo Pereira pelo auxílio nas medidas de elipsometria.

Ao Otelo Machado pela realização das medidas de DRX.

Ao Lucas e ao Rodrigo pela realização das medidas de elipsometria.

Ao Gabriel Leite pela ajuda com os equipamentos e pela doação de material imprescindível para o término do trabalho.

À Sabrina, por ser guia, professora, exemplo, cúmplice, confidente e amiga.

À minha família, a rocha da Camerino, coautores de todas as minhas realizações.

À minha outra família, a rocha da Plácido de Castro, pelos já sete anos de apoio (e contando!).

À outra Laura, a Luíza, por tantas coisas que eu nem sei contar, para sempre.

À Anaís, que me entende e me inspira.

À Clarissa, minha dupla em todos momentos e em todos os sentidos.

Ao Éverton e seu coração gigante, por todo o amor e por ser a minha bússola quando uma se faz necessária.

Ao CNPq e à Capes pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Poli(fluoreto de vinilideno - trifluoroetileno) (PVDF-TrFE) é um copolímero semicristalino que apresenta propriedades piro, piezo e ferroelétricas. Pode ser depositado por *spin coating* e utilizado em diversas aplicações, sobretudo em um contexto de eletrônica orgânica. As propriedades do filme dependem das condições de processamento, sendo o grau de cristalinidade um fator muito importante para garantir uma boa resposta ferroelétrica. Existe na literatura discordância sobre qual temperatura gera maximização do grau de cristalinidade dentro da faixa delimitada pela temperatura de Curie e pelo ponto de fusão. Existem, também, relatos sobre elevada corrente de fuga em capacitores de metal/PVDF-TrFE/metálico. Neste trabalho, mostramos o domínio da tecnologia para deposição de filmes de PVDF-TrFE com boa homogeneidade e espessura controlável (entre 85 e 300 nm). Além disso, realizamos um estudo sobre a relação entre as condições de processamento (com ênfase na temperatura de recozimento) e as propriedades elétricas de capacitores ferroelétricos, incluindo a corrente de fuga. A temperatura de Curie e o ponto de fusão do material foram avaliados por calorimetria diferencial de varredura, e utilizamos difratometria de raios X e elipsometria para avaliar o impacto da temperatura de recozimento sobre o grau de cristalinidade. Capacitores ferroelétricos de níquel/PVDF-TrFE/ouro foram fabricados para a caracterização elétrica do copolímero, feita através de levantamento da curva IV - na qual pode ser observado o chaveamento ferroelétrico - e de medidas de corrente de fuga. Determinamos que o grau de cristalinidade é maximizado com recozimento em temperaturas próximas à de Curie. Nessa temperatura de recozimento, também a resposta ferroelétrica é maximizada. Observamos que a corrente de fuga depende da interface com os eletrodos e também do estado de polarização do capacitor, apresentando chaveamento resistivo. A influência do estado de polarização sobre a corrente de fuga diminui à medida que a temperatura de recozimento aumenta, já que temperaturas altas provocam diminuição do grau de cristalinidade e da corrente de chaveamento. As contribuições deste trabalho são trazer a tecnologia de deposição de filmes de PVDF-TrFE para o Instituto de Física da UFRGS, mostrar que é necessário testar qual a temperatura de recozimento que maximiza o grau de cristalinidade e mostrar que o estado de polarização é relevante para o mecanismo de condução que provoca corrente de fuga.

**Palavras-chave:** Poli(fluoreto de vinilideno - trifluoroetileno). *spin coating*. Grau de cristalinidade. Temperatura de recozimento. Capacitor ferroelétrico. Corrente de fuga.

## ABSTRACT

Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) is a pyro, piezo and ferroelectric semicrystalline copolymer that can be deposited by spin coating and has been investigated to many potential applications in organic electronics. The properties exhibited by the film depend on the processing conditions. The degree of crystallinity is an important factor to ensure a high ferroelectric response. There has been an ongoing debate in the literature on which temperature maximizes the degree of crystallinity within the range between the Curie point and the melting point. There are also reports regarding high leakage current in metal/PVDF-TrFE/metal capacitors. In this dissertation, we show the development of the technology to deposit homogeneous PVDF-TrFE films with thicknesses ranging between 85 and 350 nm. We also show a study on how the processing conditions (specially the annealing temperature) are related to the electric properties of ferroelectric capacitors, such as leakage current. The Curie and the melting point were measured by scanning differential calorimetry, and the influence of annealing temperature over the degree of crystallinity was assessed through X ray diffraction and ellipsometry. Ferroelectric nickel/PVDF-TrFE/gold capacitors were fabricated for electrical characterization, which was performed through measurement of IV characteristics – in which ferroelectric switching can be observed – and leakage current. We found that the degree of crystallinity is maximized at an annealing temperature close to the Curie point. In that temperature, the ferroelectric response is also maximized. We observed dependence of leakage current on the interface with electrodes and on polarization state, characterizing resistive switching. The influence of polarization state on leakage current diminishes as the annealing temperature increases, given that higher annealing temperatures causes the degree of crystallinity to decrease and ferroelectric response to diminish. This work makes its contribution by bringing PVDF-TrFE film deposition technology to the Institute of Physics of UFRGS. Also, by showing the necessity of testing which annealing temperature maximizes degree of crystallinity and by showing that the state of polarization is a relevant factor to leakage current conduction mechanism.

**Key-words:** Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene). Spin coating. Degree of crystallinity. Annealing temperature. Ferroelectric capacitor. Leakage current.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– À esquerda, paralelepípedo com polarização uniforme $\mathbf{P}$ e os vetores $\hat{n}$ normais às superfícies (em vermelho). À direita, as cargas superficiais que produzem o mesmo campo $\mathbf{E}_1$ que aquele produzido por $\mathbf{P}$ . O sentido do campo aplicado $\mathbf{E}_0$ também está representado. . . . .	18
Figura 2	– Estrutura cristalina de $\text{BaTiO}_3$ nas fases paraelétrica (cúbica) e ferroelétrica (tetragonal) com estados opostos de polarização ( $P_{\text{up}}$ e $P_{\text{down}}$ ). Adaptado de (1). . . . .	20
Figura 3	– Curva típica de histerese na polarização em função do campo aplicado. Estão representados a polarização de saturação ( $P_s$ ), a polarização remanescente ( $P_r$ ) e o campo coercitivo ( $E_C$ ). Adaptado de (2). . . . .	21
Figura 4	– Energia livre $F$ em função do parâmetro de ordem $P$ em temperatura menor e maior que $T_0$ . Adaptado de (3). . . . .	23
Figura 5	– a) e b) Representações da molécula com conformação TGTG'. Em cinza, átomos de carbono; em verde, de flúor; em branco, de hidrogênio. c) Célula unitária das formas $\alpha$ e $\delta$ . Adaptado de (4). . . . .	24
Figura 6	– a) e b) Representações da molécula com conformação TTTGTTTG', própria da fase $\gamma$ . Adaptado de (4). . . . .	25
Figura 7	– a) e b) Representações da molécula toda trans, que forma a fase $\beta$ de PVDF. c) Representação da distribuição randômica de conformações para PVDF em estado amorfo ou fundido. Adaptado de (4). . . . .	25
Figura 8	– Diagrama de fase de PVDF-TrFE de acordo com o conteúdo de VDF. Adaptado de (5). . . . .	27
Figura 9	– Representação do chaveamento em PVDF-TrFE visto a partir do plano ab. Adaptado de (6). . . . .	28
Figura 10	– Formato da barreira de potencial entre eletrodos a) similares e b) assimétricos. Adaptado de (7). . . . .	32
Figura 11	– Esquema da interface metal-ferroelétrico. $w$ é a largura da camada de depleção. $\delta$ é a largura da interface, $N_{\text{eff}}$ é a densidade de carga na zona de depleção e $p(T)$ é a concentração de lacunas no volume neutro. Adaptado de (8). . . . .	32
Figura 12	– Representação esquemática de alguns mecanismos de condução comuns em isolantes. Adaptado de (9). . . . .	35
Figura 13	– Representação dos diferentes regimes relacionados ao mecanismo de condução SCLC. Adaptado de (10). . . . .	37

Figura 14 – Comportamento típico da corrente limitada por carga espacial com regiões distintas de transporte: ôhmica, com $J$ proporcional a $E$ ; TFL, com $J$ proporcional a $E^n$ , uma região de transição ( $V_{TFL}$ ), e a região $J$ proporcional a $E^2$ . Adaptado de (11). . . . .	38
Figura 15 – Sistema de coordenadas Es-Ep. Adaptado de (12). . . . .	44
Figura 16 – Comportamento do campo elétrico $E$ e do campo magnético $B$ durante reflexão e transmissão para a) polarização p e b) polarização s. Adaptado de (12). . . . .	45
Figura 17 – Modelo óptico para um sistema ar/filme fino/substrato com os coeficientes de reflexão e transmissão. Adaptado de (12). . . . .	47
Figura 18 – Representação da diferença de caminho para raios espalhados por dois pontos separados pelo vetor $\mathbf{d}$ . Adaptado de (13). . . . .	50
Figura 19 – Reflexão de Bragg por uma família de planos separados por uma distância $d$ . Adaptado de (13). . . . .	51
Figura 20 – Representação fora de escala do dispositivo fabricado. Em amarelo, os eletrodos de ouro. Em verde, o filme de PVDF-TrFE e em cinza, o contato inferior de níquel. As linhas pretas indicam a montagem do circuito para medidas elétricas. . . . .	57
Figura 21 – Exemplo de sequência de tensão aplicada na medida IV representando os parâmetros que podem ser controlados. . . . .	58
Figura 22 – Convenção para a nomeação da orientação do campo aplicado e da polarização com respeito aos eletrodos de ouro (amarelo) e níquel (cinza). . . . .	59
Figura 23 – Filmes de PVDF-TrFE depositados sobre silício. Nas imagens de cima, os filmes obtidos por solução de DMF e os defeitos apresentados. Na linha de baixo, filmes obtidos por solução de MEK. a) filme com variação na cor e cobertura imparcial; b) reticulação em filme depositado a 2000 rpm; c) maior reticulação com maior velocidade angular na deposição (3000 rpm); d) cobertura imparcial; e) variação na cor; e f) filme homogêneo, à exceção das bordas, por efeitos geométricos. . . . .	61
Figura 24 – Curva de calorimetria diferencial de varredura para amostras de PVDF-TrFE. . . . .	62
Figura 25 – Espessura e índice de refração $n$ em função da temperatura de recozimento em filmes de PVDF-TrFE para dois conjuntos de amostras. . . . .	63
Figura 26 – Difratoograma de raios X de filmes de PVDF-TrFE em que são apresentados dados experimentais, ajustes das contribuições das fases amorfa e cristalina com perfis Pseudo-Voigt e a soma das duas contribuições, centro do pico cristalino e grau de cristalinidade. As amostras foram recozidas a temperaturas de a) 50 b) 105 c) 120 d) 125 e) 130 f) 140 e g) 160 °C . . . . .	65

Figura 27 – Grau de cristalinidade de filmes de PVDF-TrFE em função da temperatura de recozimento obtido por diferentes combinações de perfis teóricos para representar as fases cristalina e amorfa. Os valores estão normalizados pelo maior valor de cada série. . . . .	66
Figura 28 – a) Imagem de microscopia óptica de eletrodos circulares de ouro sobre filme de PVDF-TrFE. A linha azul sobre os eletrodos representa o provável caminho da ponteira do perfilômetro. b) Perfilometria mostrando a linha de base da superfície do filme (próxima de zero) e os eletrodos de ouro. . . . .	67
Figura 29 – Perfilometria do filme de PVDF-TrFE mostrando um risco criado no filme para medição da sua espessura. . . . .	68
Figura 30 – Curva IV representando o comportamento típico de capacitores sofrendo chaveamento ferroelétrico. Na figura estão indicados as tensões de chaveamento positiva e negativa, o sentido da varredura e os estados de polarização ao longo da varredura. . . . .	70
Figura 31 – Polarização inicial do capacitor durante a medida IV. . . . .	71
Figura 32 – Varredura positiva com a) Comparação das corrente medidas com e sem <i>delay</i> . b) Corrente de fuga para os estados de $P^+$ (baixa resistência) e $P^-$ (alta resistência). . . . .	73
Figura 33 – Varredura negativa com a) Comparação das corrente medidas com e sem <i>delay</i> e b) Corrente de fuga para os estados de $P^+$ (baixa resistência) e $P^-$ (alta resistência). . . . .	74
Figura 34 – Varredura positiva mostrando o chaveamento em função da temperatura de recozimento. O asterisco em $*T_a=125\text{ }^\circ\text{C}$ representa que esse passo de recozimento foi realizado após deposição de contatos de ouro. . . . .	75
Figura 35 – Varredura positiva mostrando o chaveamento em função da temperatura de recozimento. . . . .	76
Figura 36 – Varreduras positiva e negativa mostrando as condições PU e ND para diferentes temperaturas de recozimento. . . . .	77
Figura 37 – Medidas de corrente de fuga ao longo do recozimento em a) $125\text{ }^\circ\text{C}$ ; b) $125\text{ }^\circ\text{C}$ após a deposição de ouro; e c) $140\text{ }^\circ\text{C}$ . Em d) estão representados todos os estados PU e a medida sem <i>delay</i> do recozimento a $160\text{ }^\circ\text{C}$ para referência. . . . .	78
Figura 38 – Ajustes de curvas de corrente de fuga em capacitores recozidos a $125\text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	78
Figura 39 – Ajustes de curvas de corrente de fuga em capacitores recozidos a $125\text{ }^\circ\text{C}$ após a deposição de ouro. . . . .	79
Figura 40 – Ajustes de curvas de corrente de fuga em capacitores recozidos a $140\text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	79
Figura 41 – Efeito do recozimento sobre as propriedades analisadas. $I_f$ (PU) é a corrente de fuga em uma tensão fixa (11 V); $I_f(\text{PU-PD})$ é a diferença entre os valores de corrente de fuga nos estados PU e PD. Os demais símbolos estão definidos no corpo do texto. . . . .	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Processos físicos e químicos que podem ser observados por DSC. Adaptado de (14). . . . .	49
Tabela 2 – Procedimentos de limpeza dos substratos de silício. . . . .	54
Tabela 3 – Medidas de espessura em função da velocidade angular do spinner em filmes de PVDF-TrFE por elipsometria. . . . .	63
Tabela 4 – Comportamento elétrico do capacitor de PVDF-TrFE nas varreduras positiva e negativa de acordo com o estado inicial. . . . .	71



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PVDF-TrFE	Poli(fluoreto de vinilideno - trifluoroetileno)
PZT	Titanato zirconato de chumbo
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
MFM	Capacitor metal/ferroelétrico/metal
HT	Fase de alta temperatura de PVDF-TrFE
LT	Fase de baixa temperatura de PVDF-TrFE
CL	Fase resfriada de PVDF-TrFE
DfE	Fase ferroelétrica defeituosa PVDF-TrFE
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
AFM	Microscopia de força atômica
HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto
LUMO	Orbital molecular não ocupado mais baixo
SCLC	Corrente limitada por carga espacial
TFL	<i>trap filled limit</i>
PU	<i>Positive up</i>
PD	<i>Positive down</i>
ND	<i>Negative down</i>
NU	<i>Negative up</i>

# LISTA DE SÍMBOLOS

$P$	Polarização
$\epsilon_0$	Permissividade do vácuo
$\chi_e$	Susceptibilidade elétrica
$E_C$	Campo coercitivo
$P_r$	Polarização remanescente
$P_{sat}$	Polarização de saturação
$T_C$	Temperatura de Curie
$X_C$	Grau de cristalinidade
$T_M$	Ponto de fusão
$T_a$	Temperatura de recozimento
$\psi$	Função de trabalho
$\chi$	Afinidade eletrônica
$\varphi$	<i>Offset</i> da banda de condução
$\delta$	Localização da carga superficial de polarização, contada a partir da interface
$\epsilon_{st}$	Constante dielétrica estática
$\epsilon_{op}$	Constante dielétrica dinâmica
$\varphi^{aparente}$	<i>Offset</i> da banda de condução levando em consideração a presença da polarização ferroelétrica
$J$	Densidade de corrente elétrica
$A^*$	Constante de Richardson
$T$	Temperatura
$q$	Carga de um elétron
$k_B$	Constante de Boltzmann
$\mu$	Mobilidade

$V$	Tensão
$J_F$	Densidade de corrente de fuga
$n$	Índice de refração
$2\vartheta$	Ângulo de Bragg
$I$	Corrente
$V_{ch}^+$	Tensão de chaveamento positivo
$V_{ch}^-$	Tensão de chaveamento negativo
$I_{ch}^+$	Corrente de chaveamento positivo
$I_{ch}^-$	Corrente de chaveamento negativo

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .</b>	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Dielétricos . . . . .</b>	<b>17</b>
<b>2.2</b>	<b>Ferroeletricidade . . . . .</b>	<b>20</b>
2.2.1	Transição de fase . . . . .	21
<b>2.3</b>	<b>PVDF e PVDF-TrFE . . . . .</b>	<b>23</b>
2.3.1	Processamento . . . . .	28
2.3.1.1	<i>Temperatura de recozimento . . . . .</i>	<i>28</i>
2.3.2	Orbitais moleculares em PVDF-TrFE . . . . .	31
<b>2.4</b>	<b>Capacitores do tipo metal/ferroelétrico/metal . . . . .</b>	<b>31</b>
<b>2.5</b>	<b>Mecanismos de condução em isolantes . . . . .</b>	<b>33</b>
2.5.1	Trabalhos experimentais . . . . .	38
2.5.2	Chaveamento resistivo . . . . .	40
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS . . . . .</b>	<b>42</b>
<b>3.1</b>	<b>Descrição das técnicas experimentais . . . . .</b>	<b>42</b>
3.1.1	<i>Spin coating . . . . .</i>	<i>42</i>
3.1.2	Elipsometria . . . . .	43
3.1.3	Calorimetria diferencial de varredura . . . . .	47
3.1.4	Difratometria de raios X . . . . .	49
3.1.5	Perfilometria de contato . . . . .	52
3.1.6	Evaporação térmica . . . . .	53
<b>3.2</b>	<b>Descrição dos experimentos realizados . . . . .</b>	<b>53</b>
3.2.1	Deposição de filmes por <i>spin coating</i> . . . . .	53
3.2.1.1	<i>Materiais . . . . .</i>	<i>53</i>
3.2.1.2	<i>Preparação da solução . . . . .</i>	<i>53</i>
3.2.1.3	<i>Limpeza do substrato . . . . .</i>	<i>54</i>
3.2.1.4	<i>Deposição . . . . .</i>	<i>54</i>
3.2.1.5	<i>Secagem . . . . .</i>	<i>54</i>
3.2.1.6	<i>Recozimento . . . . .</i>	<i>55</i>
3.2.2	Elipsometria . . . . .	55
3.2.3	Perfilometria . . . . .	55
3.2.4	Difratometria de raios X . . . . .	55
3.2.5	Calorimetria diferencial de varredura . . . . .	56
3.2.6	Evaporação térmica . . . . .	56

3.2.7	Descrição do processo de fabricação dos capacitores . . . . .	56
3.2.8	Medidas Elétricas . . . . .	57
<b>4</b>	<b>RESULTADOS . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>4.1</b>	<b>Deposição de filmes . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>4.2</b>	<b>Calorimetria diferencial de varredura . . . . .</b>	<b>61</b>
<b>4.3</b>	<b>Elipsometria . . . . .</b>	<b>62</b>
<b>4.4</b>	<b>Difratometria de raios X . . . . .</b>	<b>64</b>
<b>4.5</b>	<b>Fabricação das estruturas capacitor MFM . . . . .</b>	<b>67</b>
<b>4.6</b>	<b>Medidas Elétricas . . . . .</b>	<b>69</b>
4.6.1	Corrente de fuga . . . . .	72
4.6.2	Efeito da temperatura de recozimento . . . . .	74
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>81</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .</b>	<b>83</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Poli(fluoreto de vinilideno - trifluoroetileno) (PVDF-TrFE) é um copolímero semicristalino que apresenta propriedades piro, piezo e ferroelétricas, pertencendo à classe dos materiais eletroativos dielétricos, na medida em que suas propriedades sofrem mudanças quando ele é submetido a campo elétrico. É um material que está sendo investigado para a fabricação de muitos dispositivos eletrônicos orgânicos.

Em geral, a eletrônica orgânica é atrativa porque o custo de produção de dispositivos pode ser menor, bem como pela flexibilidade e transparência comumente apresentada por materiais orgânicos. Em um contexto de busca do desenvolvimento da eletrônica orgânica, o material é um candidato promissor como eletroativo substituto ao tradicional PZT (titanato zirconato de chumbo). Além de apresentar vantagens como transparência e flexibilidade, não contém chumbo, prejudicial ao meio ambiente. Seu processamento é relativamente simples, podendo ser realizado por solução com técnicas como *spin coating* ou impressão a jato de tinta. Vale notar que a temperatura de recozimento é inferior à do PZT, tornando a integração do seu processamento com outros materiais mais factível.

O homopolímero Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) foi o primeiro material polimérico no qual ferroeletricidade foi observada (15). O copolímero PVDF-TrFE, por sua vez, foi o primeiro que apresentou uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. Desde então, um grande número de investigações teóricas e aplicações foi desenvolvido sobre esses materiais.

Um exemplo importante de dispositivo que utiliza a ferroeletricidade como base de seu funcionamento é a memória não-volátil, da qual capacitores ferroelétricos são um dos componentes. O estado de polarização biestável pode ser utilizado para armazenar um bit. Nesse sentido, PVDF-TrFE é um material promissor para atuar como elemento de memória orgânica, notadamente em dispositivos de junção túnel ferroelétrica (16). Além dessa, seu uso já foi estudado para diversas outras aplicações, como sensores e memórias impressos (17) (18) e em células solares orgânicas (19).

Existe uma extensa literatura sobre o processamento do polímero por *spin coating*. Uma das características mais importantes que pode ser controlada nesse processo é o grau de cristalinidade, pois as propriedades eletroativas se originam da porção cristalina do filme. A temperatura de recozimento após a deposição é um parâmetro determinante nesse processo. Há aceitação da ideia de que o recozimento deve ser realizado em uma temperatura em que o material se encontra na fase paraelétrica, sem consenso sobre qual é a temperatura ótima.

Outra questão ainda em debate na literatura é a compreensão da presença de corrente de fuga em dispositivos que utilizam o material, um problema reportado com certa frequência. Existem alguns estudos que propõem mecanismos de condução específicos para descrever o

fenômeno. A polarização ferroelétrica é um fator importante nesse tipo de estudo.

A relação entre as condições de processamento e a corrente de fuga é uma questão ainda em aberto. É com esse ponto que pretendemos trabalhar. O ponto de partida, porém, foi o desenvolvimento da tecnologia para depositar filmes ferroelétricos com boa homogeneidade e espessura controlável, já que o material nunca tinha sido utilizado no grupo de pesquisa. O primeiro objetivo do trabalho, então, é dominar a deposição por *spin coating* de PVDF-TrFE. Esse passo abre portas para trabalhos futuros com o material. Em um segundo momento, mostramos os efeitos das condições de processamento nas propriedades dos filmes, com atenção especial à temperatura de recozimento. As propriedades analisadas foram espessura, grau de cristalinidade, chaveamento ferroelétrico e corrente de fuga. Nessa etapa, primeiramente depositamos o polímero sobre lâminas de silício e estudamos a relação entre temperatura de recozimento, espessura e grau de cristalinidade. Esse estudo permitiu que fosse determinada uma temperatura ideal de recozimento para maximizar o grau de cristalinidade. Em seguida, utilizamos a temperatura selecionada para fabricar estruturas tipo capacitor metal/ferroelétrico/metal (MFM). Nesses capacitores foi possível observar o chaveamento ferroelétrico, atestando que o filme depositado possui essa característica, conforme esperado. Por fim, estudamos a relação entre recozimentos sucessivos a temperaturas mais elevadas que a temperatura ótima e as propriedades elétricas (chaveamento e corrente de fuga), mostrando que o declínio do grau de cristalinidade com o aumento da temperatura de recozimento está associado a uma diminuição no efeito de chaveamento e da influência da polarização ferroelétrica sobre a corrente de fuga.

A dissertação está estruturada da seguinte maneira: primeiramente, apresentamos uma revisão bibliográfica, abordando os conceitos relevantes para filmes ferroelétricos e as questões atuais relacionadas ao processamento e às propriedades elétricas. Em seguida, apresentamos as técnicas utilizadas na caracterização dos dispositivos fabricados. Os resultados e sua discussão são abordados na sequência.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Dielétricos

Em um material condutor, que possui elétrons livres, um campo elétrico externo faz com que eles se rearranjam de forma que o campo por eles produzido cancele o campo externo, zerando o campo resultante dentro do condutor. Em um material dielétrico, por contrapartida, os elétrons estão fortemente ligados a átomos ou moléculas específicos e não é possível contrabalancear perfeitamente o campo externo. Contudo, átomos e moléculas não são totalmente rígidos, e um campo externo pode, por exemplo, provocar o rearranjo da nuvem eletrônica de um átomo, criando separação entre os centros de carga positiva e negativa e induzindo a formação de dipolos no interior do material. Também pode provocar o alinhamento de dipolos já existentes, se ele for formado por moléculas polares. Macroscopicamente, a contribuição dos efeitos microscópicos do campo externo é caracterizada pela polarização  $\mathbf{P}$ , um vetor definido como momento de dipolo por unidade de volume.

O campo elétrico produzido por um material polarizado é equivalente ao produzido por uma densidade volumétrica de carga fixa ( $\rho_b$ ) somada a uma densidade superficial de carga fixa ( $\sigma_b$ ) de valores:

$$\rho_b = -\nabla \cdot \mathbf{P} \quad (1)$$

$$\sigma_b = \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{n}}, \quad (2)$$

onde  $\hat{\mathbf{n}}$  é o vetor normal à superfície do dielétrico. Se a polarização é uniforme, a divergência é zero e somente  $\sigma_b$  contribui para a formação de campo elétrico. Por exemplo, um paralelepípedo dielétrico com polarização uniforme  $\mathbf{P} = P\hat{\mathbf{z}}$  produz o mesmo campo elétrico que aquele produzido por duas placas paralelas com densidade de carga superficial  $+P$  e  $-P$ . Pela lei de Gauss, o campo elétrico  $\mathbf{E}_1$  entre elas tem módulo  $\sigma_b = \frac{P}{\epsilon_0}$  e é direcionado da placa positiva para a negativa.  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo. A situação está representada na Figura 1.

O campo macroscópico total  $\mathbf{E}$  dentro do dielétrico é a soma vetorial do campo aplicado e do campo produzido pelas cargas superficiais:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1. \quad (3)$$

O campo  $\mathbf{E}_1$  devido à polarização é chamado de campo de depolarização porque tende a levar o sistema a uma situação de polarização nula depois que o campo externo é removido.



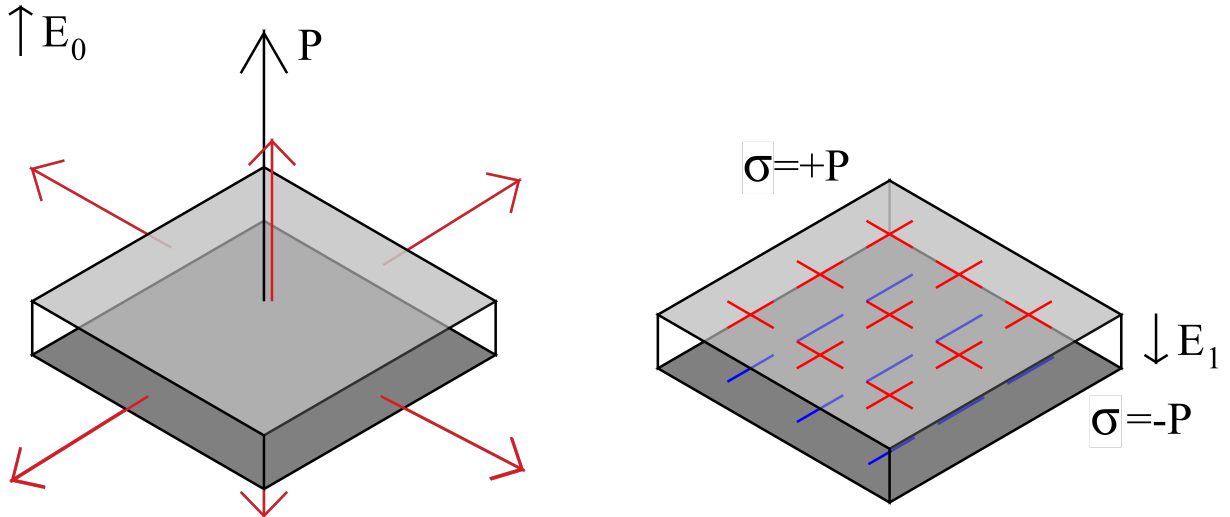


Figura 1: À esquerda, paralelepípedo com polarização uniforme  $\mathbf{P}$  e os vetores  $\hat{\mathbf{n}}$  normais às superfícies (em vermelho). À direita, as cargas superficiais que produzem o mesmo campo  $\mathbf{E}_1$  que aquele produzido por  $\mathbf{P}$ . O sentido do campo aplicado  $\mathbf{E}_0$  também está representado.

Um grande número de dielétricos, chamados dielétricos lineares, tem polarização proporcional ao campo aplicado. Nesse caso, podemos escrever:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}, \quad (4)$$

onde  $\chi_e$  é chamada susceptibilidade elétrica. Considerando que o deslocamento  $\mathbf{D}$  é dado por:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (5)$$

em dielétricos lineares o deslocamento é proporcional ao campo  $\mathbf{E}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \\ &= \epsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} \\ &= \epsilon \mathbf{E}, \end{aligned} \quad (6)$$

onde  $\epsilon$  é a permissividade, dada por  $\epsilon_0 (1 + \chi_e)$ .

Microscopicamente, o campo sentido por cargas no interior do material (o campo local  $\mathbf{E}_{\text{local}}$ ) depende do arranjo complexo das demais cargas à sua volta. Uma aproximação para o campo local é o campo de Lorentz, que afirma que  $\mathbf{E}_{\text{local}}$  é o campo no centro do dielétrico acrescido de um termo  $\frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}$ :

$$\mathbf{E}_{\text{local}} = \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}. \quad (7)$$

Para demonstrar essa relação, considera-se que o átomo que sente o  $\mathbf{E}_{\text{local}}$  está em uma região esférica no interior do dielétrico, que é pequena na escala macroscópica mas grande na escala atômica (13). O campo ali é composto de 4 contribuições:

- Campo aplicado ( $\mathbf{E}_0$ );
- Campo de depolarização ( $\mathbf{E}_1$ );
- Campo devido às cargas de polarização na superfície da esfera ( $\mathbf{E}_2$ );
- Campo devido aos íons no interior da esfera ( $\mathbf{E}_3$ ).

$\mathbf{E}_2$  é o campo no interior de uma esfera uniformemente polarizada (20):

$$\mathbf{E}_2 = \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}. \quad (8)$$

$\mathbf{E}_3$  é o termo que depende da estrutura cristalina. Em sistemas cúbicos, por simetria  $\mathbf{E}_3$  é zero.

O momento de dipolo  $\mathbf{p}$  de uma molécula ou átomo no dielétrico responde ao campo local. A polarizabilidade ( $\alpha$ ) é a propriedade (tensorial) que relaciona  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{E}_{\text{local}}$ :

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_{\text{local}}. \quad (9)$$

A relação entre a polarização e os  $n$  momentos de dipolo microscópicos  $\mathbf{p}$  presentes em um material é:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= n\mathbf{p} \\ &= n\alpha \mathbf{E}_{\text{local}} \\ &= n\alpha \left( \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Utilizando a Equação 4 e isolando  $\mathbf{P}$ , chega-se à seguinte expressão:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} n\alpha. \quad (11)$$

Essa é a chamada relação de Clausius-Mossotti, que faz a conexão entre uma quantidade macroscópica ( $\epsilon$ ) e a polarizabilidade microscópica.

Vários processos podem contribuir para a polarização, de modo que a polarizabilidade pode ser escrita como uma soma das  $j$  diferentes contribuições:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j n_j \alpha_j. \quad (12)$$

Alguns tipos importantes de polarizabilidade são (21):

- **Eletrônica:** A indução de dipolos ocorre por deslocamento da nuvem eletrônica com relação ao núcleo.

- **Iônica:** Nesse caso, são os íons que se deslocam com relação aos demais de suas posições de equilíbrio. Ocorre em sólidos iônicos.
- **Dipolar:** A presença do campo tende a alinhar moléculas que possuem momento de dipolo permanente. A tendência ao ordenamento compete com a desordem térmica.
- **Interfacial:** Ocorre pela acumulação de carga em interfaces estruturais.

## 2.2 Ferroeletricidade

Existe uma classe de materiais que apresentam uma polarização espontânea cuja orientação pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo. Existe, então, duas configurações termodinamicamente estáveis e equivalentes de polarização (22). O nome vem por analogia ao ferromagnetismo, uma vez que a polarização apresenta histerese assim como a magnetização em materiais ferromagnéticos. Ferroelétricos podem ser sólidos (cristalinos ou polímeros semicristalinos) ou cristais líquidos. Existe uma energia associada à reversão do estado de polarização, que é fornecida pelo campo externo.

Existem duas classes de materiais ferroelétricos. A primeira, ferroeletricidade de deslocamento, ocorre quando na célula unitária há deslocamento de alguns íons, gerando momento de dipolo. Em titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), por exemplo, a fase paraelétrica de alta temperatura é cúbica e, portanto, não polar. Quando resfriada, assume a forma tetragonal, com assimetria na distribuição de cargas por conta da posição relativa dos átomos de titânio e bário com relação aos de oxigênio. Na Figura 2 está representada a célula unitária na fase cúbica e na tetragonal em dois estados de polarização.

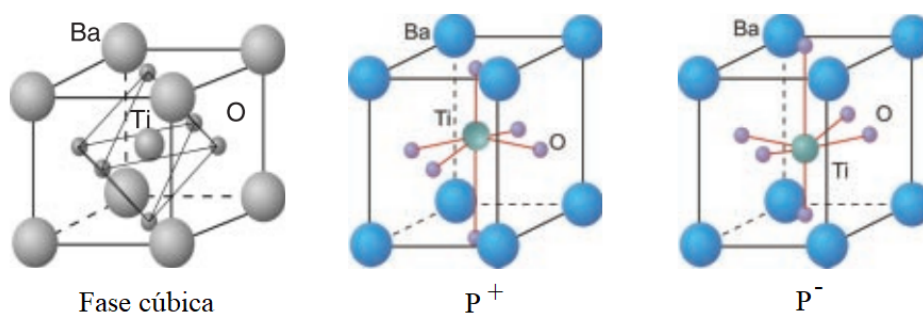


Figura 2: Estrutura cristalina de  $\text{BaTiO}_3$  nas fases paraelétrica (cúbica) e ferroelétrica (tetragonal) com estados opostos de polarização ( $P_{\text{up}}$  e  $P_{\text{down}}$ ). Adaptado de (1).

A segunda é chamada "ordem-desordem" e é caracterizada por uma fase paraelétrica em que os dipolos estão orientados randomicamente e uma fase ferroelétrica em que os dipolos estão alinhados. É a essa categoria que pertencem PVDF e PVDF-TrFE. Geralmente o material assume uma estrutura de domínios, que são regiões de dipolos alinhados. Um campo suficientemente alto faz com que todos os domínios se alinhem a ele através de um mecanismo de nucleação e crescimento.

Uma das maneiras de caracterizar as propriedades ferroelétricas de um material é por meio de uma curva de polarização em função do campo aplicado, representada na Figura 3. Ali estão apontadas algumas grandezas importantes.  $E_C$  é o campo coercitivo e é o campo mínimo necessário para iniciar um processo de reversão da polarização (ou chaveamento), que depende do tamanho das regiões dipolares (2).  $P_r$  é a polarização remanescente, que é o valor da polarização quando o campo aplicado é nulo.  $P_{sat}$  é a polarização de saturação, que corresponde à extrapolação do segmento linear até o valor de campo zero. Em um ferroelétrico ideal,  $P_r$  e  $P_{sat}$  são iguais.

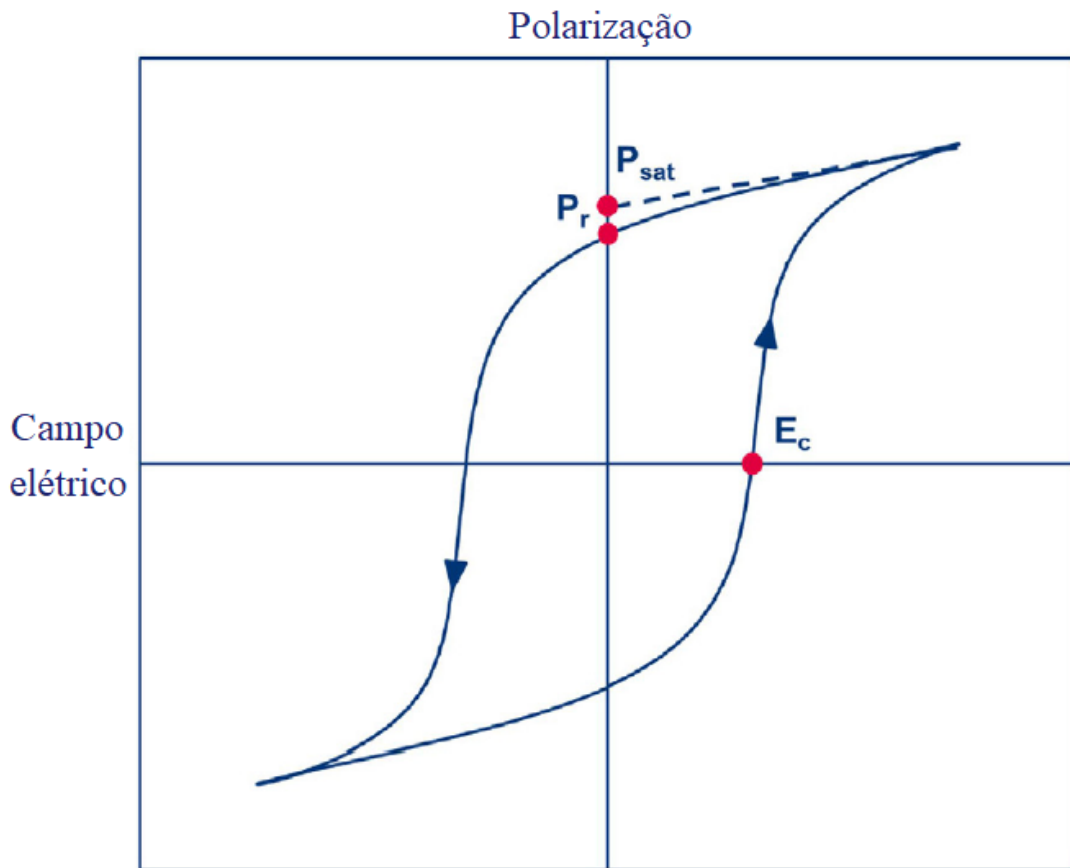


Figura 3: Curva típica de histerese na polarização em função do campo aplicado. Estão representados a polarização de saturação ( $P_s$ ), a polarização remanescente ( $P_r$ ) e o campo coercitivo ( $E_C$ ). Adaptado de (2).

### 2.2.1 Transição de fase

A transição de fase paraelétrica-ferroelétrica pode ser descrita pela teoria de Landau-Devonshire. Nessa transição, a polarização  $P$  - o parâmetro de ordem - passa por uma mudança descontínua na temperatura de transição. A energia livre ( $F$ ) é escrita como uma série de potência de  $P$  com parâmetros indeterminados ( $a, b, c, \dots$ ), dependentes da temperatura:

$$F = \frac{1}{2}aP^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{6}cP^6 + \dots - EP. \quad (13)$$

O zero da energia é tomado como a energia do material não polarizado. Impõe-se ainda que  $F(P)=F(-P)$ , já que as configurações  $+P$  e  $-P$  são energeticamente equivalentes no material ferroelétrico (23). Com isso, os termos ímpares da série de potência são nulos. A configuração de equilíbrio é a que minimiza a energia livre:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 \quad (14)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0. \quad (15)$$

Fazendo a diferenciação:

$$aP + bP^3 + cP^5 - E = 0. \quad (16)$$

Com isso, temos uma expressão para  $E(P)$ :

$$E = aP + bP^3 + cP^5. \quad (17)$$

Nesse contexto, a susceptibilidade é definida como:

$$\chi_e = \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T \quad (18)$$

$$\frac{1}{\chi_e} = \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right)_T. \quad (19)$$

Utilizando a Equação 17 e a Equação 19,  $\chi_e$  fica:

$$\frac{1}{\chi_e} = a + 3bP^2 + 5cP^4. \quad (20)$$

Na fase paraelétrica,  $P$  é nulo quando o campo aplicado é zero, de modo que:

$$\chi_e = \frac{1}{a}. \quad (21)$$

Como a susceptibilidade elétrica na fase paraelétrica segue a lei de Curie-Weiss:

$$\chi_e \propto \frac{1}{T - T_0}, \quad (22)$$

é razoável esperar que o parâmetro  $a$  dependa linearmente da temperatura:

$$a = a_0(T - T_0). \quad (23)$$

Com isso, a energia livre é reescrita como:

$$F = \frac{1}{2}a_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{6}cP^6 - EP, \quad (24)$$

e as condições de equilíbrio são:

$$\frac{\partial F_P}{\partial P} = a_0(T - T_0)P + bP^3 + cP^5 - E = 0 \quad (25)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0. \quad (26)$$

O comportamento da energia livre depende dos coeficientes  $b$  e  $c$ .

O caso  $b < 0$ ,  $c = 0$  descreve uma transição de primeira ordem (24), como a que sofre PVDF-TrFE.

$$\frac{\partial F}{\partial P} = a_0(T - T_0)P + bP^3 = 0 \rightarrow P \left[ a_0(T - T_0) + 3bP^2 \right] = 0. \quad (27)$$

Os pontos de extremo fornecem os valores da polarização a zero campo aplicado, que é a polarização de saturação:

$$P = 0 \quad (28)$$

$$P = \pm \sqrt{\frac{a_0(T - T_0)}{3b}}. \quad (29)$$

Quando  $T > T_0$ , o ponto de mínimo é  $P=0$ , e o sistema se encontra na fase paraelétrica. Quando  $T < T_0$ , os pontos de mínimo são dados pela Equação 29, sendo que os dois valores são energeticamente equivalentes, que é justamente o que acontece na fase ferroelétrica. As duas situações estão representadas na Figura 4. Com isso, a teoria de Landau-Devonshire fornece uma descrição dos estados biestáveis da polarização em materiais ferroelétricos.

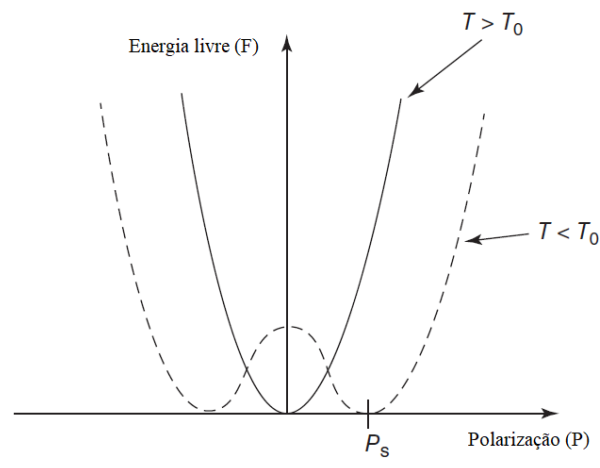


Figura 4: Energia livre  $F$  em função do parâmetro de ordem  $P$  em temperatura menor e maior que  $T_0$ . Adaptado de (3).

## 2.3 PVDF e PVDF-TrFE

A unidade de repetição do polímero semicristalino Fluoreto de polivinilideno (PVDF) é  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ . Devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos de flúor e hidrogênio, existe uma assimetria na distribuição eletrônica, que origina um momento de dipolo permanente na unidade de repetição. Sua orientação é perpendicular à cadeia, à qual está rigidamente ligada

(25). A polaridade do material como um todo depende da orientação relativa desses dipolos, que é determinada, por sua vez, pelo arranjo espacial a) dos dipolos ao longo da cadeia e b) de uma cadeia com relação às demais. Ou seja, pela sua estrutura cristalina.

Os átomos de carbono da cadeia estão ligados por uma ligação simples (ligação  $\sigma$ ), em torno da qual é possível haver rotação, ocasionando isomeria conformacional. No estado amorfo ou fundido as conformações apresentam sequência aleatória. No estado cristalino, apresentam sequência definida. 3 isômeros, de conformações toda trans, TGTG' e TTTGTTTG', já foram identificados em diferentes polimorfos. Além da conformação, o arranjo da célula unitária também determina a orientação relativa dos dipolos (2). Os 4 polimorfos mais importantes são denominados  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . Na Figura 5 está representada a molécula que forma as fases  $\alpha$  e  $\delta$ , de conformação TGTG', assim como as células unitárias de cada fase, vistas do plano perpendicular à cadeia (chamado plano ab). A fase  $\alpha$  é apolar porque os dipolos não estão orientados no mesmo sentido. A fase  $\delta$ , pelo contrário, é polar. Na Figura 6 está representada a molécula de conformação TTTGTTTG', que forma a fase  $\gamma$ .

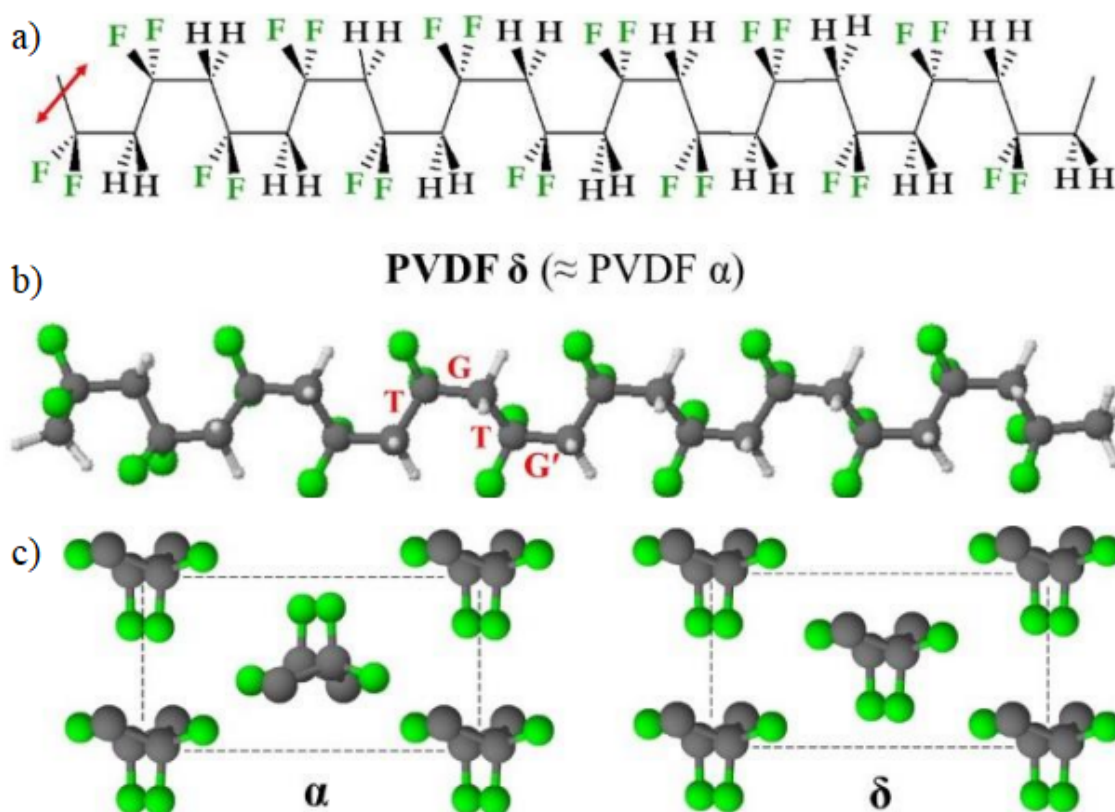


Figura 5: a) e b) Representações da molécula com conformação TGTG'. Em cinza, átomos de carbono; em verde, de flúor; em branco, de hidrogênio. c) Célula unitária das formas  $\alpha$  e  $\delta$ . Adaptado de (4).

Na fase  $\beta$ , a molécula apresenta conformação toda trans, com os átomos de F e H em lados opostos da cadeia. Dentre as fases polares (a saber,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ ), é a que apresenta o momento de dipolo por unidade de repetição. Na Figura 7 estão representadas a molécula de conformação toda trans e a distribuição randômica de conformações apresentadas pelas moléculas quando o

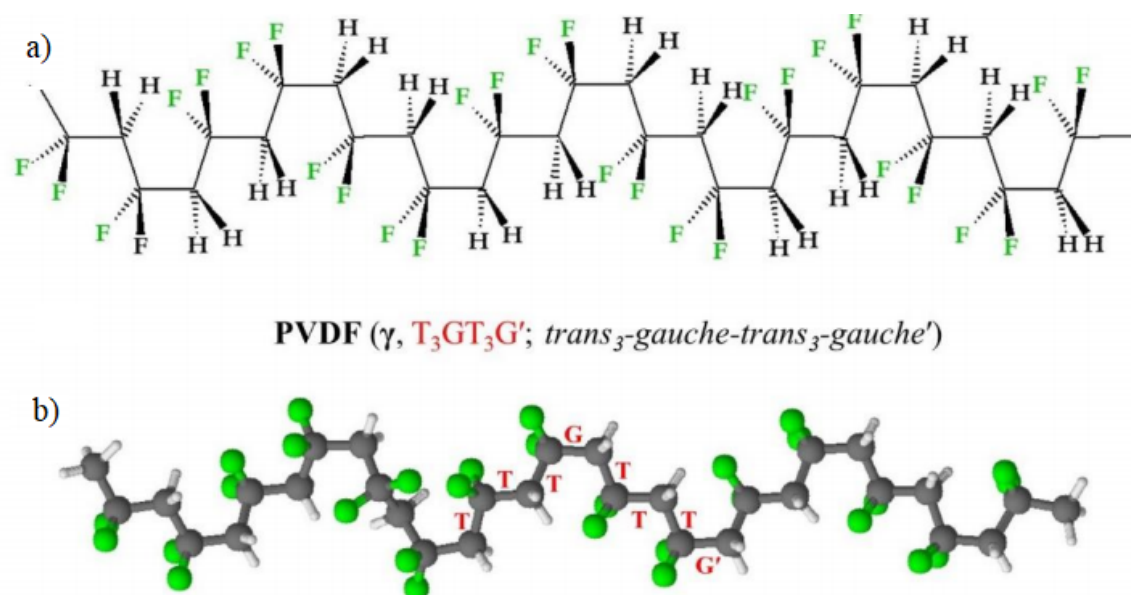


Figura 6: a) e b) Representações da molécula com conformação TTTGTTTG', própria da fase  $\gamma$ . Adaptado de (4).

material está no estado amorfo ou fundido.

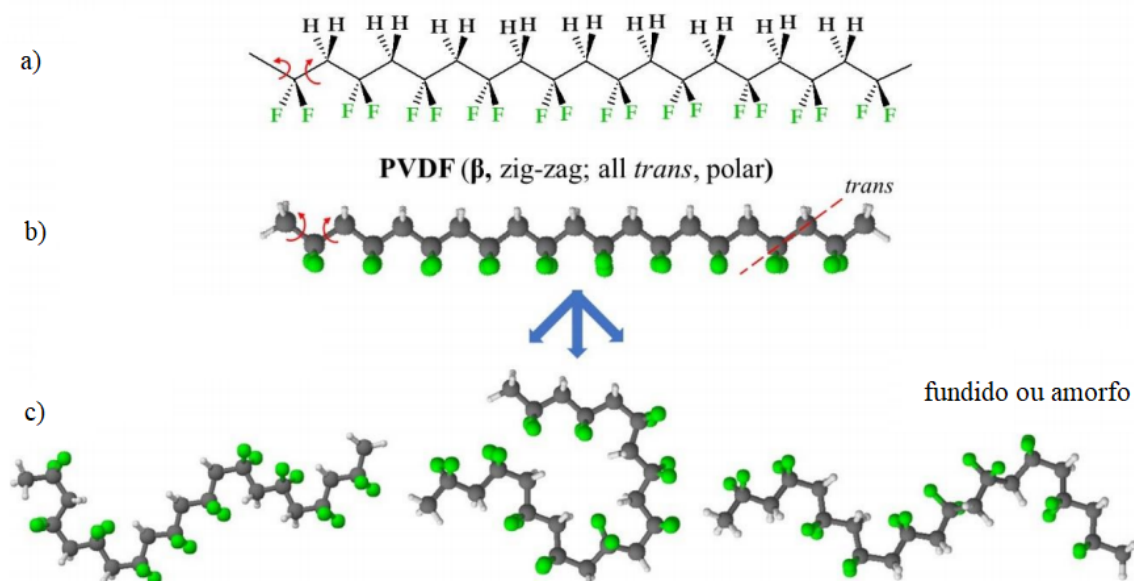


Figura 7: a) e b) Representações da molécula toda *trans*, que forma a fase  $\beta$  de PVDF. c) Representação da distribuição randômica de conformações para PVDF em estado amorfo ou fundido. Adaptado de (4).

PVDF apresenta propriedades piro, piezo e ferroelétricas, mas não apresenta uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, presumidamente porque sofre fusão em temperatura mais baixa do que seria a temperatura de Curie. A temperatura de transição vítrea é abaixo de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de maneira que o polímero é flexível em temperatura ambiente. Além disso, é transparente na faixa visível.

A forma mais estável é a  $\alpha$ . Vários esforços foram feitos para processar o filme de maneira a converter parte do conteúdo dessa fase em fase  $\beta$  (por exemplo, (26) (27) (28)). Uma



alternativa para a dificuldade de acesso à fase  $\beta$  via processamento foi proposta por Lando e Doll (29) em 1968. Foi estudado o efeito da cocristalização VDF com trifluoroetileno (TrFE), de unidade de repetição  $\text{CHF}-\text{CF}_2$ , que difere da unidade de VDF pela substituição de um átomo de flúor por um de hidrogênio. Pela similaridade nos diâmetros dos átomos de F e H, as unidades de repetição ficam distribuídas randomicamente na cadeia. A presença desse átomo, apesar de diminuir o valor do momento de dipolo total na cadeia, promove a cristalização do polímero diretamente em uma fase análoga à fase  $\beta$ . Conforme explica Furukawa (30), a instabilidade da fase  $\beta$  no homopolímero provém da superposição que ocorre entre átomos de F na conformação toda trans, em que a ligação carbônica provê um espaçamento de 0,256 nm, valor menor que o diâmetro do átomo de F (0,270 nm). No geral, a fase  $\alpha$  é mais estável. Com a introdução das unidades de TrFE, a substituição de um átomo de H por um de F causa instabilidade na ligação *gauche*, por causa da aproximação entre dois átomos de F, tornando a fase  $\alpha$  instável. Com isso, a cristalização a partir do estado fundido ou a partir de solução ocorre diretamente em uma fase polar análoga à fase  $\beta$  de PVDF.

A partir de então, uma série de estudos sobre a variação das propriedades do copolímero em função da variação na composição foram realizados. Yagi *et al.* (31) mostraram que o copolímero apresentava características cristalinas em uma ampla faixa de composições (70/30 a 10/90). Mais tarde, Lovinger e colab. publicaram uma série de artigos ((32) (33), (34), (35)) em que mostraram a existência de uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica e uma  $T_C$  associada, aumentando o interesse da comunidade científica pelo material, já que o acesso à fase ferroelétrica não é possível (em princípio) em PVDF. Ainda como vantagens, o copolímero pode ser mais facilmente processado e apresenta um menor campo coercitivo. Valores típicos para PVDF são superiores a  $100 \text{ MVm}^{-1}$  (36), ao passo que, para PVDF-TrFE, o valor pode cair para cerca de  $50 \text{ MVm}^{-1}$  (37). Além disso, é solúvel em um número maior de solventes que PVDF, e mantém a baixa temperatura de transição vítrea e transparência. Pode apresentar maior grau de cristalinidade (até 90%) e orientação dos cristalitos, o que faz com que tenha em geral uma polarização remanescente maior (cerca de  $100 \text{ mCm}^{-2}$  (38)), apesar do menor momento de dipolo na molécula.

O ajuste fino de suas propriedades (grau de cristalinidade ( $X_C$ ), ponto de fusão ( $T_M$ ), temperatura de Curie, campo coercitivo e polarização remanescente, entre outras) depende de controle de composição, história térmica e elétrica, condições de cristalização e espessura (em caso de filmes). O efeito da composição na temperatura de Curie e no ponto de fusão, por exemplo, está representado na Figura 8. A temperatura de transição diminui com o aumento do conteúdo de TrFE (22).

O copolímero cristalino apresenta as mesmas conformações nas fases cristalinas que PVDF puro (toda trans, TGTG' TTTGTTTG'). Ainda não existe uma uniformização na nomenclatura para a cristalografia. Tashiro e colab. (39) introduziram as seguintes designações para as três fases estudadas: alta temperatura (HT), baixa temperatura (LT) e resfriada (CL). A fase HT

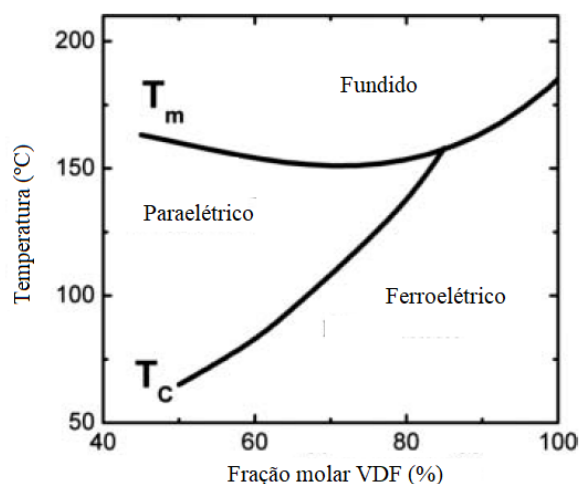


Figura 8: Diagrama de fase de PVDF-TrFE de acordo com o conteúdo de VDF. Adaptado de (5).

é paraelétrica e tem simetria hexagonal. A fase LT é ferroelétrica e é análoga à fase  $\beta$  do PVDF pura, com conformação toda trans. Em composições acima de cerca de 70%, a célula unitária é ortorrômbica (40) com parâmetros de rede que variam de acordo com o conteúdo de TrFE (2). A fase CL polar é similar à fase  $\gamma$ . Forma-se em casos em que é obtida pelo resfriamento rápido a partir do estado líquido. Pode coexistir com a fase LT.

Bargain e colab. (41) realizaram um estudo sobre a chamada fase ferroelétrica defectiva (DFE), que provavelmente é a fase CL identificada por Tashiro. Foi proposta uma explicação sobre o mecanismo pelo qual se forma em filmes cristalizados a partir de solução. Antes do recozimento, os filmes são cristalizados na fase FE com alto conteúdo amorfo. Após realizar recozimento acima da temperatura de Curie, o filme resfriado apresenta coexistência das fases FE e DFE com grau de cristalinidade mais alto. A fase DFE é caracterizada pela presença de defeitos gauche, que fazem os parâmetros de rede serem ligeiramente mais altos que na fase FE. Os picos de Bragg mais intensos para as duas fases são muito próximos (espaçamento de  $0.3^\circ$ ) em torno de  $19.95^\circ$  para  $\text{CuK}\alpha$ , sendo dificilmente separáveis. Através de polarização é possível converter a fase DFE em FE por meio da eliminação de defeitos gauche. O efeito da polarização sobre a estrutura cristalina já havia sido observado por outros autores, como Koga e Ohigashi (42), que notaram aumento de cristalinidade com esse processo. O grau de cristalinidade, que depende da relação entre o conteúdo amorfo e o conteúdo cristalino em uma amostra, é um fator muito importante no processamento, já que a resposta ferroelétrica é oriunda da fase cristalina. A morfologia assumida pelo filme semicristalino é de estruturas em forma de bastão compostas por pilhas de cristais lamelares (43).

A reversão da polarização (ou chaveamento), ocorre através da rotação de  $180^\circ$  em torno do eixo c - o eixo da cadeia carbônica (6) -, conforme representado na Figura 9. Trata-se de um mecanismo de nucleação e crescimento de domínios revertidos (44), dependente de temperatura e campo aplicado com uma energia de ativação associada. O tempo de chaveamento varia com os eletrodos e com o campo aplicado, sendo da ordem de  $100 \mu\text{s}$  (45).

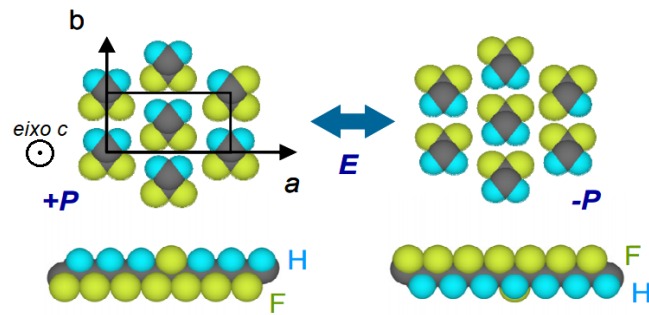


Figura 9: Representação do chaveamento em PVDF-TrFE visto a partir do plano  $ab$ . Adaptado de (6).

### 2.3.1 Processamento

*Spin coating* é uma técnica adequada para a deposição de filmes de PVDF-TrFE. Variando-se a concentração da solução de polímero em um solvente adequado, a velocidade de rotação na deposição e o número de deposições, é possível obter filmes de qualidade de várias espessuras. Essa característica é um fator importante na determinação da tensão de operação. Uma vantagem da técnica é que, nos filmes por ela depositados, a orientação preferencial das cadeias é paralela ao substrato, devido à força centrífuga, conforme mostrado por Spampinato e colab. (46) e Park e colab. (47). Os eixos  $b$  e  $a$ , por sua vez, não têm orientação preferencial, podendo ser alinhados por ação de campo externo.

As condições de processamento na deposição por *spin coating*, assim como na fabricação do dispositivo como um todo, influenciam fortemente a morfologia e a estrutura do filme. Particularmente relevante é o processo de recozimento após a deposição, que é capaz de controlar (entre outros) o grau de cristalinidade, geralmente medido por difratometria de raios X (DRX) ou calorimetria diferencial de varredura (DSC). Como é da fase cristalina que decorre a resposta ferroelétrica, um alto  $X_C$  é desejável. Em um primeiro momento, então, a otimização do processo de deposição pode ser feita tomando essa característica como critério. Dependendo de elementos como a espessura do filme e se ele faz parte de um dispositivo, porém, não necessariamente a otimização da resposta ferroelétrica coincide perfeitamente com a otimização do grau de cristalinidade.

Os parâmetros mais frequentemente testados no estudo da influência do regime de recozimento são a temperatura, o tempo, o equipamento utilizado (forno ou chapa quente) e, no caso do forno, a atmosfera (ar, vácuo ou algum gás específico). Na vasta literatura sobre o assunto, algumas tendências podem ser identificadas.

#### 2.3.1.1 Temperatura de recozimento

Com relação à temperatura de recozimento, em primeiro lugar, está bem estabelecido que se o recozimento é feito acima da temperatura de fusão, o grau de cristalinidade é significativamente reduzido, assim como no caso de o recozimento ser feito bem abaixo da  $T_c$ . Já em um

dos primeiros estudos cristalográficos sobre o recozimento do copolímero, realizados na década de 1980, Fernandez e colaboradores (48) mediram por DRX o grau de cristalinidade de amostras com diferentes composições, concluindo que a tendência era de que o recozimento realizado na faixa de temperatura ferroelétrica gerava filmes com menor grau de cristalinidade (entre 30 e 50%) do que os filmes recozidos acima da temperatura de Curie, na fase paraelétrica (entre 60 e 70%). No mesmo sentido (49), também observaram por DRX o aumento em  $X_C$  a partir de  $T_C$ .

Além disso, é bem aceito que entre a faixa delimitada pela  $T_C$  e pela  $T_M$  (fase paraelétrica) são obtidos elevados graus de cristalinidade. Com relação à temperatura mais adequada dentro dessa faixa, existe discordância nos valores relatados, provavelmente por causa da influência de outros parâmetros, como a espessura do filme em cada caso. Zeng e colaboradores (50), por exemplo, encontraram que, entre 120 °C (valor próximo a  $T_C$  para a composição estudada), 140 e 155 °C (acima de  $T_M$ ), 140 °C é a temperatura que gera maior grau de cristalinidade. Através de imagens de microscopia de força atômica (AFM), também mostraram que entre 120 e 140 °C ocorre um processo de crescimento das partículas observadas - provavelmente relacionado ao crescimento de cristalitos - que relacionaram ao aumento no grau de cristalinidade, ao passo que com 155 °C ocorre uma mudança na morfologia.

Outros fatores ganham importância quando se está trabalhando com filmes mais finos ou em um dispositivo. Em 2002, Xia e colab. (51) mostraram que a temperatura ótima de recozimento pode depender da espessura. Observaram que, para temperatura de recozimento ( $T_a$ ) fixa, existe uma espessura limite abaixo da qual o grau de cristalinidade diminui abruptamente, e quanto menor a temperatura de recozimento, menor é essa espessura crítica. Assim, se filmes finos são desejáveis, temperaturas de recozimento mais baixas podem ser indicadas. A explicação para o fenômeno veio da relação entre a  $T_a$  e o tamanho lamelar do cristalito na direção da espessura. Temperaturas mais baixas produzem cristalitos menores. O trabalho de Tsusumi e colab. (52) apontou na mesma direção, ressaltando efeitos de confinamento à mobilidade molecular em filmes finos. Também nesse sentido, o estudo de Choi e colab. (53) mostrou que o máximo grau de cristalinidade foi obtido com uma temperatura de 95 °C (abaixo de  $T_C$ ) em filmes de 70 nm e recozimento realizado em chapa quente. Da mesma forma, Mahdi e colaboradores (54), trabalhando com filmes de 220 nm, otimizaram grau de cristalinidade e performance ferro e piezoelétrica com a temperatura de 100 °C em recozimento realizado em chapa quente. Esses trabalhos mostram que a temperatura de recozimento que produz o maior  $X_C$  depende da espessura. Os dois últimos trabalhos apontam, ainda, para uma possível diferença entre o recozimento realizado em forno e o realizado em chapa quente. As temperaturas ótimas abaixo de  $T_C$  foram ambas obtidas em estudos que utilizaram chapa quente. No artigo de Mahdi (54) sugerem que a diferença de temperatura ótima, por comparação a trabalhos como de Mao e colab. (55), se deve justamente à diferença entre a distribuição de energia térmica nos filmes durante o recozimento na chapa quente, que, segundo os autores, é mais homogênea que no forno.

Para além da otimização do grau de cristalinidade para espessuras específicas por meio do controle da temperatura de recozimento, alguns trabalhos analisaram o efeito da mesma na morfologia dos filmes, buscando uma explicação para a relação entre morfologia, estrutura e propriedade. Por exemplo, no trabalho de Mao (55), imagens de AFM mostraram que os filmes recozidos na faixa entre  $T_C$  e  $T_M$  assumem uma morfologia de grãos, tão maiores quanto maior a temperatura de recozimento. Além disso, demonstraram que acima de  $T_M$  ocorre uma mudança na morfologia. Propuseram que o aumento dos grãos vem acompanhado de aumento de cristalitos, que se manifestam como um aumento no grau de cristalinidade. Por outro lado, a superfície com grãos maiores também possui maior rugosidade. Assim, quando realizaram medidas de corrente de fuga em capacitores fabricados com os filmes estudados, maiores correntes de fuga foram observadas em filmes mais cristalinos. Sugeriram, então, que, embora maiores temperaturas favoreçam o aumento do grau de cristalinidade, também provocam maior rugosidade, o que pode aumentar a corrente de fuga por causar não-uniformidades no campo elétrico. Com isso, concluíram que a temperatura ideal está localizada no limite inferior da faixa, próxima de  $T_C$ . O crescimento dos grãos de forma elipsoidal (aliado ao aumento da rugosidade RMS) à medida que a  $T_a$  aumenta, seguido de uma mudança na morfologia para  $T_a$  acima de  $T_M$ , também foi observado nos trabalhos de Feng (56) e Lau (57).

### **Tempo de recozimento**

Com relação ao tempo de recozimento, Ducrot e colaboradores (58) mostraram que o efeito do recozimento em filmes de 4,5  $\mu\text{m}$  satura a melhoria na resposta piezoelétrica após cerca de 5 min, indicando ser desnecessários os longos tempos de recozimento frequentemente reportados, seja em forno ou chapa quente (por exemplo, (59) - 1 h em forno; (54) - 1 h em chapa quente; (57) - 4 h em forno; (56) - 2 h em forno; (53) - 1 h em chapa quente). Os autores mostram que um tempo de polarização de 5 min a  $100 \text{ MVm}^{-1}$  é suficiente e que o recozimento incremental é equivalente ao recozimento feito em um passo só. O trabalho de Spampinato (46) indicou igualmente que tempos de recozimento superiores a 15 min em prato quente não representam melhoria no grau de cristalinidade, que se mantém constante para tratamentos mais longos, e inclusive geram um aumento indesejado no valor do campo coercitivo.

Os trabalhos analisados indicam que as características do filme sintetizado dependem de vários fatores, e que a otimização do processamento depende da aplicação desejada. De maneira geral, a tendência é que filmes menos espessos, em que a rugosidade da superfície ganha uma importância maior que em filmes mais grossos, tenham melhor ajuste fino de cristalinidade e propriedades elétricas com menores temperaturas dentro (ou mesmo abaixo) da faixa entre  $T_C$  e  $T_M$ .

### 2.3.2 Orbitais moleculares em PVDF-TrFE

Na cadeia de PVDF-TrFE, os átomos de carbono apresentam hibridização  $sp^3$ , fazendo ligações  $\sigma$ , com o orbital molecular formado pela sobreposição dos orbitais atômicos na mesma direção da ligação. A diferença de energia entre os orbitais sigma ligante e não ligante é alta, de forma que um alto valor de *gap* entre o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO - *highest occupied molecular orbital*) e orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*) é esperado. De fato, estudos teóricos e experimentais apontam que PVDF-TrFE apresenta um *gap* superior a 6 eV ((60),(61),(62)). Estudos de espectroscopia de fotoelétrons mostram que o nível de Fermi não está no meio do *gap*, mas sim mais próximo ao LUMO (61). Essa tendência a comportamento tipo n também foi observada em outros trabalhos experimentais através de medidas elétricas (63). O valor teórico para a eletroafinidade é de cerca de 4 eV ((63),(64)). A presença de regiões amorfas no filme também tem efeitos sobre a estrutura. Espera-se que regiões amorfas criem armadilhas no *gap*. Armadilhas são estados de energia dentro do *gap* produzidos por defeitos ou impurezas que podem capturar elétrons livres. Como são estados localizados, os portadores que os ocupam não participam do transporte de carga.

## 2.4 Capacitores do tipo metal/ferroelétrico/metal

A modelagem de capacitores metal/ferroelétrico/metal pode ser feita tomando o material ferroelétrico como um isolante ou como um semicondutor de banda larga. Em uma primeira aproximação, o ferroelétrico pode ser encarado como um isolante entre dois eletrodos metálicos, que podem ser iguais ou assimétricos. No equilíbrio, os níveis de Fermi dos metais (medidos a partir do nível de vácuo através das funções de trabalho  $\psi_1$  e  $\psi_2$ ) alinham-se. A distância entre a banda de condução do isolante na interface (medida a partir do nível de vácuo através da afinidade eletrônica  $\chi$ ) e o nível de Fermi de cada eletrodo ( $\phi_1$  e  $\phi_2$ ) - o *offset* da banda de condução - é uma barreira que elétrons injetados pelos eletrodos no material têm que atravessar. Se há assimetria entre  $\psi_1$  e  $\psi_2$ , um campo elétrico é instalado no isolante. Essas grandezas estão representadas na Figura 10.

Nesse modelo, a polarização espontânea é contabilizada como uma camada superficial de cargas localizada na interface entre metal e ferroelétrico, e seu efeito é diminuir (ou aumentar, conforme a orientação de  $\mathbf{P}$ ) a altura do *offset* entre a banda de condução. Esse modelo serve de base para, por exemplo, a descrição da eletrorresistência em junções ferroelétricas de tunelamento, que ainda leva em conta a blindagem das cargas de polarização nos eletrodos (65).

Em outras situações é necessário considerar o ferroelétrico como um semicondutor de banda larga. Um modelo importante com essa característica foi proposto em dois trabalhos de Pintilie e Alexe (8) (66). O modelo considera um ferroelétrico tipo p, mas pode ser adaptado para tipo n, e utiliza conceitos tradicionais da junção metal-semicondutor. A polarização é

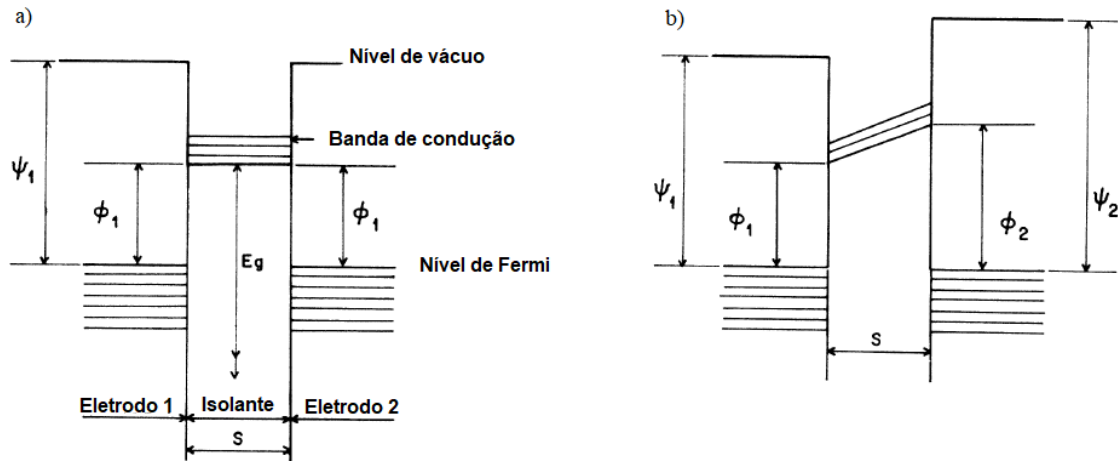


Figura 10: Formato da barreira de potencial entre eletrodos a) similares e b) assimétricos. Adaptado de (7).

contabilizada como uma camada de carga superficial localizada a uma distância  $\delta$  da interface, suposição essa útil para dar conta de observações experimentais do declínio da polarização na superfície (a chamada *dead layer*). O modelo (unidimensional) resolve a equação de Poisson supondo uma distribuição uniforme de carga na zona de depleção  $w$ , volume do ferroelétrico neutro (sem superposição entre as zonas de depleção nas interfaces opostas) com densidade de lacunas  $p(T)$  no volume neutro e carga de polarização localizada em  $\delta$ . A Figura 11 representa o modelo.

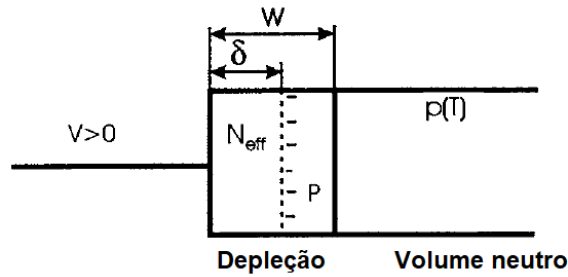


Figura 11: Esquema da interface metal-ferroelétrico.  $w$  é a largura da camada de depleção.  $\delta$  é a largura da interface,  $N_{\text{eff}}$  é a densidade de carga na zona de depleção e  $p(T)$  é a concentração de lacunas no volume neutro. Adaptado de (8).

Com essas suposições, as expressões clássicas para a junção Schottky ficam adaptadas:

$$V'_{\text{bi}} = V_{\text{bi}} \pm \frac{P}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{st}}} \delta; \quad (30)$$

$$E_m = \sqrt{\frac{2qN_{\text{eff}}(V + V'_{\text{bi}})}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{st}}}} \pm \frac{P}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{st}}} \delta; \quad (31)$$

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_{st}(V + V'_{bi})}{qN_{eff}}}; \quad (32)$$

$$\phi^{aparente} = \phi \pm \sqrt{\frac{qP}{4\pi\epsilon_0^2\epsilon_{op}\epsilon_{st}}}, \quad (33)$$

onde  $N_{eff}$  é a densidade de portadores na zona de depleção,  $E_m$  é o campo máximo na interface,  $V_{bi}$  é o potencial interno e  $\epsilon_{st}$  é a constante dielétrica estática. A partir dessas expressões os mecanismos de condução podem ser estudados. Na emissão Schottky em particular, discutida a seguir, a barreira  $\phi$  é dada pela Equação 33 (67), com dependência da polarização.

## 2.5 Mecanismos de condução em isolantes

Vários dos processos comuns de condução em isolantes (68) são observados em capacitores ferroelétricos. Podem ser divididos em processos limitados pela interface, que dependem das propriedades elétricas do contato entre eletrodo e isolante, e limitados pelo *bulk*, que só dependem das propriedades do material. As características da curva de corrente por tensão (curva IV) podem ser o resultado de mais de um processo ocorrendo ao mesmo tempo, e alguns processos têm características mistas. Pode haver, ainda, predominância de um ou outro tipo em diferentes faixas de temperatura e campo elétrico aplicado.

**Emissão Schottky** ou emissão termiônica é um processo limitado pela interface frequentemente observado em capacitores ferroelétricos ((69), (70), (71)). Ocorre pela emissão termiônica de elétrons (ou lacunas) através da barreira ( $\phi$ ) resultante da diferença entre o nível de Fermi do metal e a banda de condução (valência) do isolante (LUMO e HOMO no caso de polímeros). A expressão para a emissão Schottky é:

$$J(E) = A^* T^2 \exp \left[ \frac{-q}{k_B T} \left( \phi - \sqrt{\frac{qE_m}{4\pi\epsilon_{op}}} \right) \right], \quad (34)$$

onde  $J$  é a densidade de corrente,  $A^*$  é a constante de Richardson,  $T$  é a temperatura,  $q$  é a carga do elétron,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $E_m$  é o campo máximo na interface. A constante dielétrica dinâmica é utilizada ao invés da estática por causa do tempo de trânsito do portador da interface até o ponto máximo da barreira, que pode ser mais curto que o tempo de relaxação dielétrica dos processos mais lentos. Nessa expressão, está contabilizada a diminuição de  $\phi$  pelo efeito Schottky. Em alto campo, a corrente pode ser limitada pela resistência do *bulk*, e não mais pela barreira Schottky.

Simmons (72) propôs uma modificação para equação para casos em que o livre caminho médio dos elétrons é menor que a espessura do filme. Se esse não é o caso, a mobilidade  $\mu$  do



isolante ganha importância e a equação de Schottky é modificada para:

$$J(E) = \alpha^* T^{3/2} E \left( \frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \exp \left[ \frac{-q}{k_B T} \left( \phi_B - \sqrt{\frac{q E_m}{4 \pi \epsilon}} \right) \right], \quad (35)$$

em que  $m^*$  é a massa efetiva do elétron,  $m_0$ , a massa de repouso, e  $\alpha^*$  é uma constante de valor  $3 \times 10^{-4} \text{ As/cm}^3 \text{ K}^{3/2}$ . O mecanismo tem um caráter misto entre limitado pela interface e pelo *bulk*. A presença de, por exemplo, armadilhas e estados de interface pode exigir a utilização dessa equação. Zafar e colab. (73) utilizaram-na para descrever a corrente de fuga em  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ .  $\phi$  pode ser modificado pela Equação 33 de acordo com o modelo de Pintilie e Alexe (67).

O **Tunelamento direto** também é um processo limitado pela interface. Ocorre se a função de onda dos elétrons no eletrodo consegue penetrar a barreira de potencial imposta pelo isolante e chegar até o outro eletrodo. O **tunelamento Fowler-Nordheim** é um processo de tunelamento na presença de campo, que modifica o formato da barreira. Espera-se que esses processos ocorram com filmes mais finos que os que estamos trabalhando.

A seguir apresentamos processos limitados pelo *bulk*.

A **emissão Frenkel-Poole** é a emissão de elétrons presos em armadilhas na banda de condução por meio de excitação térmica assistida pelo campo elétrico. A barreira para emissão é determinada pela altura do potencial da armadilha ( $\phi$ ), com diminuição da barreira por força imagem, como na emissão Schottky. A expressão, similar à da emissão termiônica, é:

$$J \propto E \exp \left[ \frac{-q}{k_B T} \left( \phi - \sqrt{\frac{q E}{\pi \epsilon}} \right) \right]. \quad (36)$$

**Hopping** é o tunelamento de elétrons entre sítios localizados. Um processo comum de *hopping* é o *hopping* entre primeiros vizinhos (*Nearest Neighbor Hopping* - NNH), em que ocorre tunelamento entre sítios de armadilhas que são primeiros vizinhos. Outro processo comum é o *hopping* de alcance variável (*Mott Variable Range Hopping* - VRH), em que ocorre o tunelamento para um sítio de armadilha que não é primeiro vizinho, mas que apresenta energia menor.

Esses processos estão representados na Figura 12.

A **condução ôhmica** origina-se de elétrons termicamente promovidos da banda de valência para a de condução, tornando-se portadores livres. A densidade de portadores ( $n$ ) gerados por esse processo varia com a temperatura e com o *gap*.

$$J = n q \mu E \quad (37)$$

$$n = N_C \exp \left[ -\frac{(E_C - E_F)}{k_B T} \right], \quad (38)$$

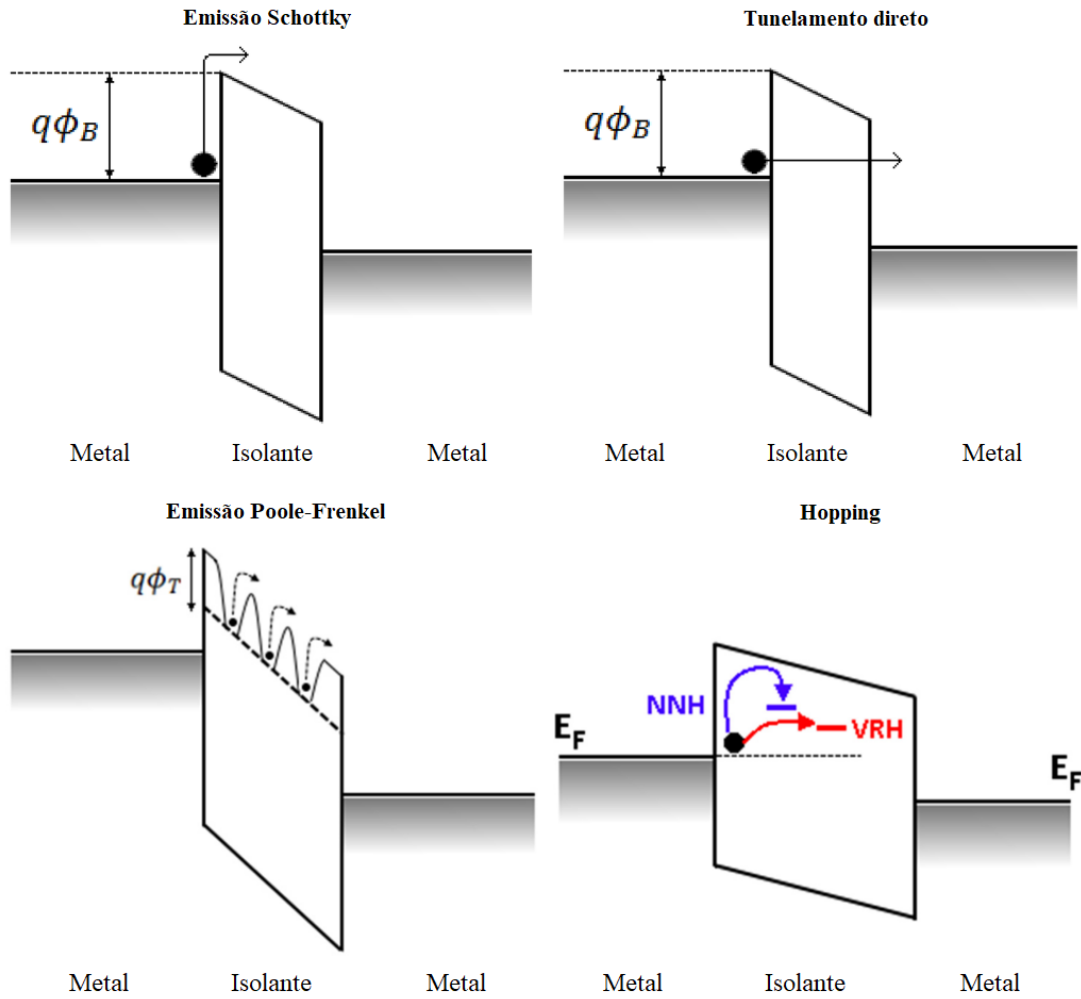


Figura 12: Representação esquemática de alguns mecanismos de condução comuns em isolantes. Adaptado de (9).

onde  $N_C$  é a densidade efetiva de estados na banda de condução;  $E_F$  é o nível de Fermi do isolante. Por conta do alto valor do *gap*, espera-se que  $n$  seja um número pequeno. Por vezes é possível observar condução ôhmica em baixos valores de campo aplicado, região em que outros processos de condução não são preponderantes.

A **condução iônica** é originada do movimento de íons sob a ação do campo. Conforme expõe Chiu (10), o movimento pode ser produzido pela existência de defeitos, e os íons podem atravessar a barreira de potencial entre diferentes sítios por conta da ação de um campo externo. É um processo similar a um processo de difusão. Sze (68) explica que pode produzir histerese na curva IV, porque a extração e injeção de íons não é rápida, gerando acumulação de cargas na interface. Depois da remoção do campo aplicado, pode haver fluxo de carga até a posição de equilíbrio.

O processo de **corrente limitada por carga espacial** é comum em materiais orgânicos. Em materiais em que a densidade de portadores livres é baixa, os portadores injetados são mais numerosos. Esses portadores formam uma região de carga espacial, limitando a injeção de novos portadores, repelidos pela carga espacial. Se forem cumpridas as condições de contatos ôhmicos,

ausência de armadilhas, somente um tipo de portador e difusão negligenciável, a equação que relaciona  $J$  e tensão ( $V$ ), conhecida como a lei de Mott-Gurney, é:

$$J(V) = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3}. \quad (39)$$

O processo de limitação da corrente por formação de carga espacial passa por alguns regimes distintos, dependendo do grau de injeção ou faixa de tensão aplicada. Esses estágios estão representados na Figura 13.

Na região de baixa tensão, os portadores termicamente gerados ( $n_0$ ) são mais numerosos que os injetados, e um comportamento ôhmico é observado na curva IV. Quando o número de portadores injetados é igual a  $n_0$  (em uma tensão limiar  $V=V_{tr}$ ) inicia-se um regime de transição. Na presença de armadilha, parte dos portadores injetados é capturado por elas, e uma dependência de  $V^n$  é observada. Nessa região,  $n$  depende da distribuição dos estados de armadilhas (74), e o regime é chamado de TFL - *trap filled limit*. Quando todas elas estão preenchidas (o que ocorre em uma tensão  $V=V_{TFL}$ ), e o nível de Fermi é mais alto que o nível das armadilhas, inicia-se o regime de corrente limitada por carga espacial (*space charge limited current* - SCLC), em que a dependência entre  $J$  e  $V$  é quadrática. Na Figura 14 estão representados em escala logarítmica os diferentes regimes.

Conforme afirma Scott (75), capacitores ferroelétricos formam estruturas complexas em que muitos processos de condução podem contribuir para a corrente de fuga. A identificação do processo de condução dominante pode ser ambígua, e geralmente exige a avaliação da dependência da corrente não somente com a tensão, mas também com a temperatura e a espessura.

A medida da corrente de fuga em função da tensão contínua aplicada em capacitores deve ser feita com alguma técnica que possibilite a distinção entre ela e a corrente de deslocamento. Em capacitores ferroelétricos, especialmente, é necessária cautela, porque a corrente de deslocamento associada ao chaveamento  $\left(\frac{dP}{dt}\right)$  pode ser bastante intensa, mascarando a corrente de fuga. Em um método tradicional de caracterização de semicondutores em que a tensão é aplicada em um esquema de escada e a medida da corrente é síncrona, o sinal medido pode conter a contribuição de (pelo menos) os seguintes termos (76):

$$J = \frac{dP}{dt} + \frac{d(CV)}{dt} + J_F + J_A, \quad (40)$$

onde  $C$  é a capacitância,  $J_F$  é a corrente de fuga e  $J_A$  é a corrente associada ao envelhecimento, e pode ser observada em alta temperatura, alto campo ou longo tempo de medida.

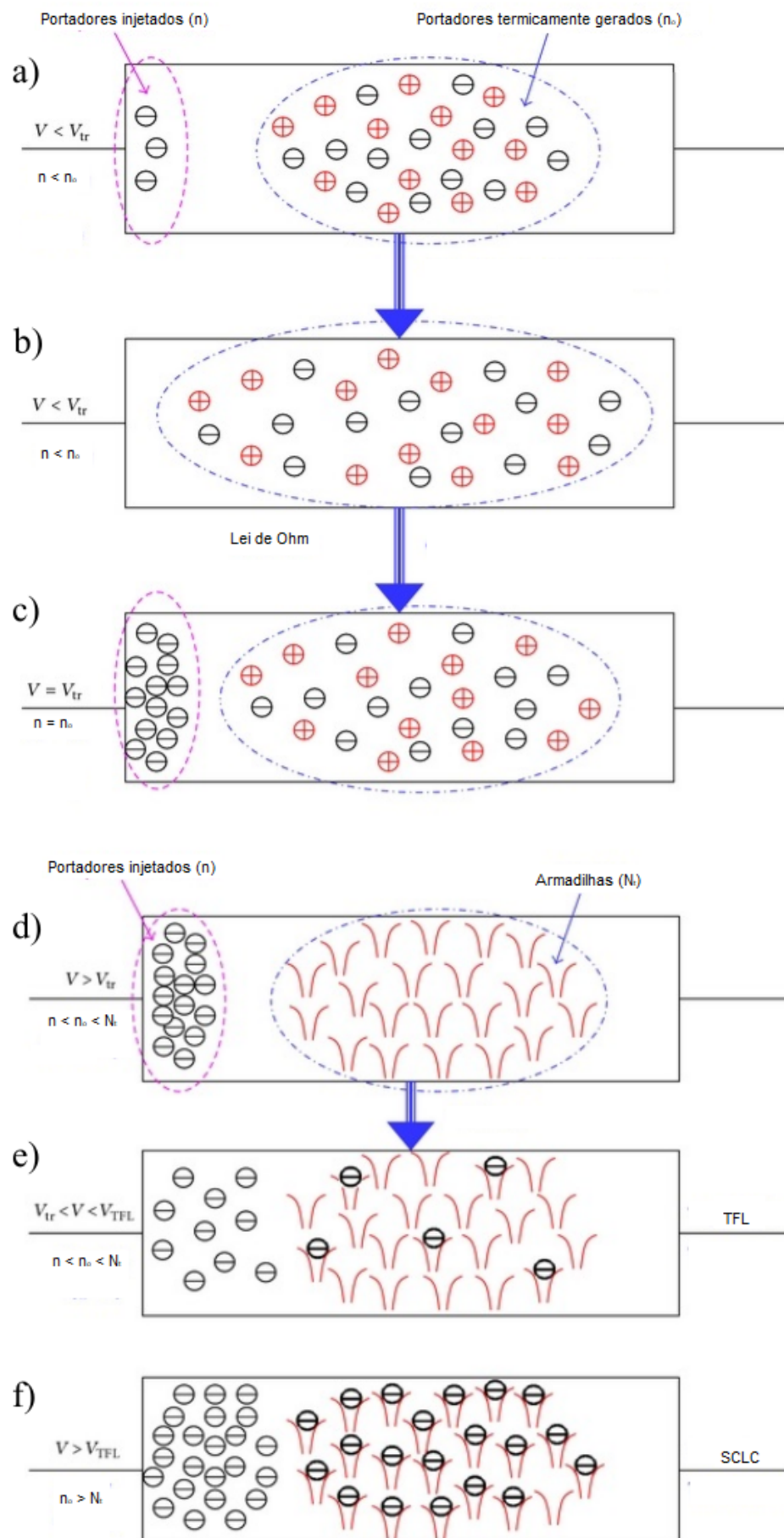


Figura 13: Representação dos diferentes regimes relacionados ao mecanismo de condução SCLC. Adaptado de (10).

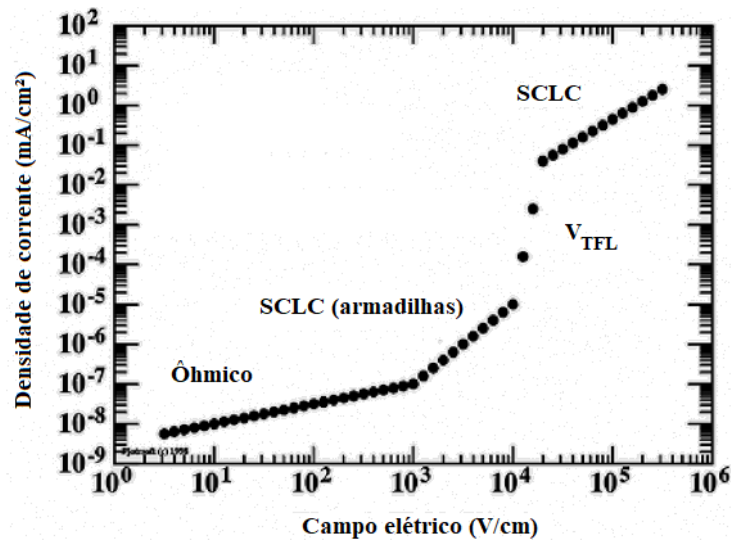


Figura 14: Comportamento típico da corrente limitada por carga espacial com regiões distintas de transporte: ôhmica, com  $J$  proporcional a  $E$ ; TFL, com  $J$  proporcional a  $E^2$ , uma região de transição ( $V_{\text{TFL}}$ ), e a região  $J$  proporcional a  $E^2$ . Adaptado de (11).

Para um tempo de medida não muito longo e temperaturas e campos não muito altos (os valores dependendo do tipo de ferroelétrico), a corrente de estado estacionário é  $J_F$ . Um método que pode ser empregado é introduzir um tempo de espera entre o início da aplicação de um determinado valor de tensão e o momento da medida da corrente. O tempo de espera deve ser superior ao tempo de relaxação dielétrica para garantir que a corrente tenha atingido o estado estacionário, mas não tão longo que vá provocar envelhecimento.

### 2.5.1 Trabalhos experimentais

A elevada corrente de fuga em capacitores de PVDF-TrFE é um problema reportado com relativa frequência. Nos trabalhos experimentais, em geral é observada dependência do eletrodos na corrente de fuga e assimetria entre a varredura positiva e a negativa em estruturas MFM com metais diferentes, indicando dependência do(s) mecanismo(s) de transporte da interface entre eletrodos e filme. Em artigos que tratam do assunto, uma estratégia frequente é tentar identificar um dos mecanismos de transporte predominante por meio da análise da forma funcional que melhor modela os dados de corrente de fuga em função da tensão aplicada (eventualmente também da espessura e da temperatura). Nem sempre as condições de medida são iguais entre os trabalhos, o que pode explicar algumas discrepâncias.

Em um dos primeiros trabalhos sobre corrente de fuga no material, Xia e Zhang (77) observaram assimetria nas curvas IV e PE em estruturas MFM com eletrodos assimétricos. O campo coercitivo apresentou uma variação no lado positivo e no negativo consistente com a variação das funções de trabalho dos metais em cada eletrodo. Nos dados apresentados, acharam que a corrente é maior nos casos de eletrodos com função de trabalho mais alta, sugerindo que o filme é tipo-p. Em um trabalho posterior, (71) fizeram um procedimento semelhante, mas com diferença no método de medida IV, em que utilizaram *delay* de 45 s para a medida de corrente de

fuga, observando novamente a dependência da função de trabalho dos eletrodos com evidência de comportamento tipo p. Os dados de corrente de fuga em baixo campo e temperatura variando foram modelados com emissão Schottky.

Khan e colab. (45) também reportaram assimetria entre eletrodos de Au/Pt, mas observaram que a corrente de fuga era mais alta na varredura em que a interface com Au era a que estava em jogo. A menor função de trabalho do Au em relação à Pt indica comportamento tipo n nos filmes em questão, diferentemente do trabalho de Xia e Zhang (77). Nesse trabalho, também compararam capacitores com eletrodos metálicos e poliméricos, e observaram uma melhoria na fadiga com os eletrodos poliméricos, atribuindo-a à menor rugosidade da superfície no caso do polímero. O mecanismo de emissão Schottky também proporcionou uma boa linearização dos dados nas medidas de corrente de fuga. Não está indicado se foi utilizado *delay*.

No trabalho de Xiao (78), trabalharam com capacitores Pt/Pt simétricos e mediram corrente de fuga com pulsos de 200 ms com delay de 100 ms. Identificaram três regiões distintas, de regimes ôhmico, SCLC e TFL. Comparando filmes de copolímero puro com filmes dopados com ftalato de dietila, dopagem esta que teve como um dos efeitos diminuir a cristalinidade, concluíram que a corrente de fuga diminui com o aumento do conteúdo amorfo, tornando sua presença importante na otimização do filme para diminuir corrente de fuga.

Com relação à condutividade da parte amorfa, Fujisaki e colab. (79) apontaram que embora a origem da ferroeletricidade venha da fase cristalina, tornando o conteúdo cristalino desejável, nela a corrente de fuga é maior que na fase amorfa. A unidade de repetição de TrFE, em particular, com os dois átomos de F alinhados, representa um caminho condutivo. Então, um alto conteúdo de TrFE pode estar associado a maior fuga.

Hanna e colab. (69) estudaram o efeito da combinação de diferentes eletrodos metálicos em dispositivos simétricos e assimétricos. Entre todos os dispositivos assimétricos, comportamento tipo n foi observado. Além disso, o campo coercitivo também apresentou dependência na função de trabalho dos eletrodos, com menor campo coercitivo medido em metais de maior função de trabalho. Ajustando as curvas de corrente de fuga, o que, pela descrição dos experimentos, inferimos que foi feito quando a polarização estava a favor do campo aplicado, encontraram um mecanismo de emissão Schottky em baixo campo e SCLC em alto campo ( $20 \text{ MVm}^{-1}$  sendo a transição).

Zhao e colaboradores (64) realizaram um estudo da dependência da temperatura nas propriedades de transporte. Observaram comportamento tipo n e uma série de mecanismos de acordo com a temperatura e o campo aplicado. Em temperatura ambiente, o processo dominante foi identificado como SCLC.

A tendência nos trabalhos citados é que o comportamento seja tipo n, com influência do metal dos eletrodos. Os mecanismos de condução mais frequentemente identificados são emissão Schottky e SCLC. Note-se que nesses trabalho o recozimento foi realizado em temperatura de

140 °C.

### 2.5.2 Chaveamento resistivo

O estudo da corrente de fuga é geralmente motivado pela necessidade de minimizá-la, dado o seu efeito prejudicial sobre algumas propriedades de capacitores MFM, como fadiga. Entretanto, existe um cenário em que a corrente de fuga pode ser interessante tanto do ponto de vista tecnológico quanto de ciência básica. Trata-se do caso em que o dispositivo apresentar chaveamento resistivo, ou seja, se sua resistência puder ser controlada pelo estado de polarização. Nesse caso, a resistência, como a polarização, é biestável. O interesse tecnológico do chaveamento resistivo ferroelétrico está na seguinte ideia: um capacitor ferroelétrico simples funciona como memória não volátil (que retém informação mesmo sem estar conectada a uma fonte de energia). Cada bit é representado por um estado de polarização remanescente. A operação de escrita pode ser feita de maneira rudimentar provocando o chaveamento, e a operação de leitura, com a verificação de se o chaveamento ocorre ou não. O lado negativo desse processo é que a operação de leitura destrói o estado inicial porque a leitura depende do chaveamento. Porém, se a leitura for feita em valor inferior ao do campo coercitivo, o estado não é destruído. Isso pode ser realizado se o estado de polarização puder ser inferido a partir de algum outro efeito que não seja o chaveamento. É isso que ocorre com o chaveamento resistivo. O estado de polarização determina o estado de resistência do dispositivo mesmo em tensões inferiores à tensão de chaveamento.

O chaveamento resistivo é observado não somente em capacitores ferroelétricos, mas também em outros tipos de materiais. O princípio é um pouco diferente em cada caso. No caso do chaveamento resistivo ferroelétrico, o que está em jogo é o efeito da carga superficial provocada pela polarização sobre o mecanismo de condução dominante. Em filmes ultrafinos, a altura da barreira para tunelamento é alterada pela reversão da polarização (80). O trabalho de Majumdar e colab. (16) com filmes de PVDF-TrFE de 3 nm mostra justamente esse efeito. Dependendo da orientação, carga superficial por causa da polarização forma-se, e carga contrária acumula-se do lado dos eletrodos, mudando a altura efetiva da barreira e gerando um estado de alta resistência e um de baixa. Em filmes menos finos, a estrutura MFM se comporta como um diodo cuja polaridade pode ser revertida pela polarização.

Uma série de possibilidades da influência da polarização sobre o mecanismo de condução já foi observada, dependendo das peculiaridades de cada dispositivo. No trabalho de Matsuo (81) com ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ), por exemplo, a diferença entre os estados de alta e baixa resistência pode ser explicada em termos do efeito da polarização sobre a tensão crítica, em que existe a transição da região ôhmica para a TFL no contexto de SCLC.

Gorbunov e colab. (82) realizaram um estudo com um semicondutor orgânico tipo p que, apesar de não apresentar ferroeletricidade *bulk*, apresenta ordenamento polar na interface, formando uma camada de carga superficial biestável semelhante àquela criada pela ferroeletrici-

dade, com histerese na polarização. Os efeitos dessa camada para a injeção de carga são análogos. Foi possível observar um comportamento de diodo reversível com dois estados de resistência (alto e baixo). O estado de baixa resistência ocorre quando a polarização está orientada para longe do eletrodo de injeção de lacunas. Uma camada de carga negativa próxima a essa interface é formada, e a injeção é facilitada a ponto de ser ôhmica. Com isso, um mecanismo SCLC é observado nesse estado. No estado contrário, a barreira de injeção é alta a ponto de a injeção ficar limitada e o regime SCLC não ser atingido. O efeito da camada superficial de carga para a injeção de lacunas foi calculado como  $\Delta V = \frac{P_r}{\epsilon_r \epsilon_0 \delta}$ , conforme previsto pelo modelo de Pintilie e Alexe.



## 3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 3.1 Descrição das técnicas experimentais

#### 3.1.1 *Spin coating*

*Spin coating* é uma técnica de deposição de filmes em que um substrato coberto por uma solução contendo o polímero é rotacionado até que o filme polimérico seja formado. Durante o processo, no referencial não inercial, existe uma competição entre a força centrífuga oriunda da rotação, que tende a expelir o líquido, e forças de cisalhamento. Com a evaporação do solvente, a solução torna-se mais viscosa, e, eventualmente, uma espessura uniforme do líquido é atingida. O término da formação do filme ocorre com a evaporação final do solvente, ainda durante a rotação (83). Geralmente, a deposição é seguida de um processo de secagem (*soft baking*) em chapa quente ou forno, cujo objetivo é evaporar resíduos de solvente. A deposição é feita em um *spinner*, um equipamento que promove a rotação do substrato, que está preso por vácuo, em uma velocidade angular controlável.

Uma série de fatores determinam a espessura e a qualidade da cobertura obtida. Os parâmetros relativos ao equipamento são a velocidade angular do *spinner* e a duração da rotação. Velocidades mais altas, assim como tempos mais longos, produzem filmes mais finos. Outros fatores relevantes estão relacionados com o polímero, o solvente e a solução. Sobre esse ponto, Thompson e colaboradores (83) ressaltam a importância da composição do polímero, seu peso molecular, o ponto de ebulição e pressão de vapor do solvente, além de viscosidade e concentração da solução. Em geral, o aumento da concentração e do peso molecular tende a provocar o aumento da espessura. Com relação à uniformidade, a volatilidade do solvente pode ser importante, pela sua influência na taxa de evaporação. Por um lado, solventes muito voláteis podem evaporar rápido demais, de maneira que a viscosidade durante a rotação aumente muito rápido e não seja atingida uma espessura uniforme. Por outro lado, se a volatilidade é muito baixa, o tempo de secagem torna-se muito longo. Além disso, fatores ambientais, como temperatura e umidade, também influenciam no resultado final, inclusive pela dependência da temperatura de características como a viscosidade. Com uma escolha adequada de solvente e da variação de parâmetros como a concentração da solução ou a velocidade angular, é possível obter filmes uniformes de uma gama extensa de espessuras. Uma etapa de recozimento pode ser necessária para aumentar o ordenamento do filme.

*Spin coating* é muito utilizado na microfabricação, notadamente na deposição de fotorresina para litografia (84). Seu custo é relativamente baixo, possibilitando a obtenção de filmes de boa uniformidade. Algumas desvantagens da técnica são o desperdício de solução, já que uma quantidade grande é ejetada da superfície (sobretudo no início da rotação), e uma adequação

menor a substratos não-circulares. Defeitos comuns são *pinholes*, geralmente produzidos pela presença de partículas no substrato ou na solução. Além disso, a formação de bolhas de ar durante a pipetagem da solução pode ser uma fonte de não-uniformidades (85).

### 3.1.2 Elipsometria

A técnica baseia-se na observação de mudança no estado de polarização de um feixe de luz ao interagir com o material sob estudo. Para isso, as características do feixe incidente são comparadas com as do feixe refletido (ou transmitido), e um modelo permite inferir as características do material que ocasionaram a mudança. A análise do feixe refletido ocorre através da medida de dois ângulos,  $\Psi$  e  $\Delta$ , com os quais se pode descrever o estado de polarização da luz antes e depois da interação com o material. A seguir, definimos esses ângulos.

A polarização é a variação temporal da orientação do campo elétrico. Para a elipsometria, o sistema de coordenadas mais utilizado para descrever o vetor campo elétrico toma o plano de incidência como referência. Por definição, esse é o plano que contém o vetor normal à superfície e o vetor que descreve a direção de propagação. O campo elétrico, sempre perpendicular à direção de propagação, pode então ser decomposto em duas componentes: a paralela à superfície ( $E_s$ ) e a perpendicular ( $E_p$ ). Nesse sistema, em que  $z$  representa a direção de propagação, uma onda plana monocromática de vetor de onda  $\mathbf{k}$ , frequência  $\omega$  e constantes de fase  $\delta_s$  e  $\delta_p$  pode ser descrita, na sua forma mais geral, como:

$$E_s = A_s e^{i\delta_s} e^{i(kz - \omega t)} \quad (41)$$

$$E_p = A_p e^{i\delta_p} e^{i(kz - \omega t)}. \quad (42)$$

A razão entre  $E_p$  e  $E_s$  é:

$$\frac{E_p}{E_s} = \frac{A_p}{A_s} e^{i\Delta}, \quad (43)$$

$$\text{com } \Delta = \delta_p - \delta_s. \quad (44)$$

$\Delta$ , que representa a diferença de fase entre as componentes  $p$  e  $s$ , é um dos ângulos elipsométricos. O segundo ângulo,  $\Psi$ , é definido como o ângulo entre o eixo orientado por  $E_p$  e o vetor campo elétrico no instante de tempo, conforme representado na Figura 15.

Por construção geométrica,  $\tan(\Psi) = \frac{A_p}{A_s}$ . Assim, a razão entre as componentes  $p$  e  $s$  do campo elétrico da luz monocromática é:

$$\frac{E_p}{E_s} = e^{i\Delta} \tan \Psi. \quad (45)$$

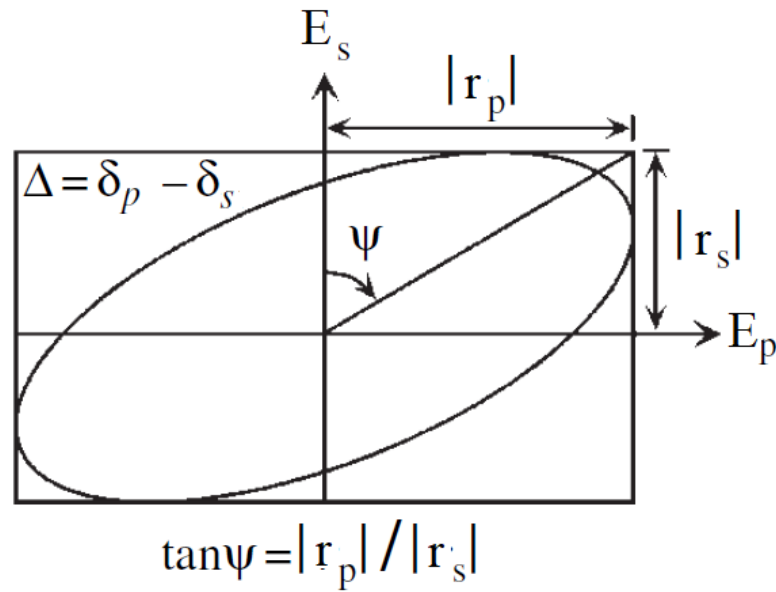


Figura 15: Sistema de coordenadas Es-Ep. Adaptado de (12).

Para relacionar os ângulos medidos com as propriedades do material, utiliza-se um modelo que prevê o resultado da interação. Em um contexto de estudo de filmes por elipsometria, o modelo deve descrever o estado de polarização da luz refletida (que é o sinal coletado) quando a luz incidente encontra duas interfaces: aquela entre o ar e a superfície do filme e aquela entre o filme e o substrato. Os coeficientes de Fresnel para transmissão (t) e reflexão (r) são ferramentas úteis para tratar desse tipo de situação. Esses coeficientes são definidos da seguinte maneira (os subscritos representam i para incidente, t para transmitido e r para refletido), em componentes s e p:

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} \quad (46)$$

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \quad (47)$$

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} \quad (48)$$

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} \quad (49)$$

Geralmente a luz incidente é linearmente polarizada, com  $A_p = A_s$  e  $\Delta=0$ . Com isso, a relação entre  $r_s$  e  $r_p$  e  $\Delta$  e  $\Psi$  é:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{\frac{E_{rp}}{E_{ip}}}{\frac{E_{rs}}{E_{is}}} = \tan\Psi e^{i\Delta}. \quad (50)$$

Para expressar os coeficientes de Fresnel em termos da geometria e das propriedades ópticas do sistema medido, primeiramente consideramos as expressões para  $r$  e  $t$  quando uma onda plana monocromática com componentes  $s$  e  $p$  incide sobre uma superfície. Ocorre transmissão e reflexão de acordo com as lei de Snell ( $\vartheta_i$  é o ângulo de incidência, e  $n$  é o índice complexo de refração) e da reflexão:

$$n_i \sin \vartheta_i = n_t \sin \vartheta_t \quad (51)$$

$$\vartheta_i = \vartheta_r. \quad (52)$$

Conforme expõe Fujiwara (12), as componentes estão sujeitas, ainda, à condição de contorno de que as componentes tangenciais à interface de  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  são contínuas na transmissão, conforme representado na Figura 16.

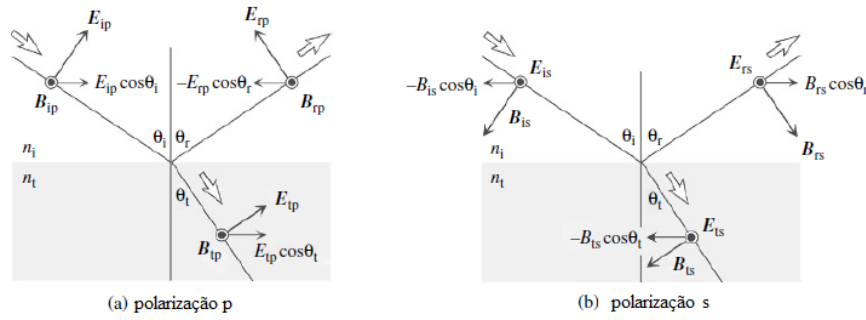


Figura 16: Comportamento do campo elétrico  $\mathbf{E}$  e do campo magnético  $\mathbf{B}$  durante reflexão e transmissão para a) polarização  $p$  e b) polarização  $s$ . Adaptado de (12).

Essa condição impõe para as componentes  $p$  e  $s$  que:

$$E_{ip} \cos(\vartheta_i) - E_{rp} \cos(\vartheta_r) = E_{tp} \cos(\vartheta_t) \quad (53)$$

$$B_{ip} + B_{rp} = B_{tp}. \quad (54)$$

Como  $E = \frac{c}{n} B$ , a condição envolvendo o campo magnético  $\mathbf{B}$  implica para  $\mathbf{E}$ , que:

$$n_i(E_{ip} + E_{rp}) = n_t E_{tp}. \quad (55)$$

Como  $\vartheta_i = \vartheta_r$ ,

$$r_p = \frac{n_t \cos(\vartheta_i) - n_i \cos(\vartheta_t)}{n_t \cos(\vartheta_i) + n_i \cos(\vartheta_t)}. \quad (56)$$

O coeficiente de transmissão para a onda p ( $t_p$ ) também pode ser construído:

$$t_p = \frac{2n_i \cos \vartheta_i}{n_t \cos \vartheta_i + n_i \cos \vartheta_t}. \quad (57)$$

Para a componente s, a condição de contorno impõe:

$$E_{is} + E_{rs} = E_{ts} \quad (58)$$

$$-B_{is} \cos(\vartheta_i) + B_{rs} \cos(\vartheta_r) = -B_{ts} \cos(\vartheta_t). \quad (59)$$

Assim,  $r_s$  e  $t_s$  ficam:

$$r_s = \frac{n_i \cos \vartheta_i - n_t \cos \vartheta_t}{n_i \cos \vartheta_i + n_t \cos \vartheta_t} \quad (60)$$

$$t_s = \frac{2n_i \cos \vartheta_i}{n_i \cos \vartheta_i + n_t \cos \vartheta_t}. \quad (61)$$

Com os coeficientes  $r_s$ ,  $r_p$ ,  $t_s$  e  $t_p$  podemos compreender o que ocorre quando a onda encontra duas interfaces, como é no caso do sistema formado por ar/filme fino/substrato. O raio, nessa situação, pode sofrer reflexão/transmissão em duas interfaces. Com isso, as ondas refletidas pelas diferentes interfaces apresentam diferença de caminho óptico, ocorrendo interferência. A diferença de fase oriunda da diferença de caminho depende da espessura do filme, dos índices de refração e do ângulo de incidência:

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} (n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \vartheta_0)^{0,5}. \quad (62)$$

Com a expressão para a diferença de fase e os coeficientes  $r_s$ ,  $r_p$ ,  $t_s$  e  $t_p$  para uma interface, é possível escrever os coeficientes de Fresnel para o caso de duas interfaces, conforme está representado na Figura 17:

$$r_{012} = r_{01} + t_{01} t_{10} r_{12} e^{-2i\beta} + t_{01} t_{10} r_{10} r_{12}^2 e^{-4i\beta} + t_{01} t_{10} r_{10}^2 r_{12}^3 e^{-6i\beta} + \dots \quad (63)$$

A expressão é um série infinita cuja soma é:

$$r_{012} = r_{01} + \frac{t_{01} t_{10} r_{12} e^{-2i\beta}}{1 - r_{10} r_{12} e^{-2i\beta}}. \quad (64)$$

Como  $r_{10} = -r_{01}$  e  $t_{01} t_{10} = 1 - r_{01}^2$ :

$$r_{012} = \frac{r_{01} + r_{12} e^{-2i\beta}}{1 + r_{01} r_{12} e^{-2i\beta}}. \quad (65)$$

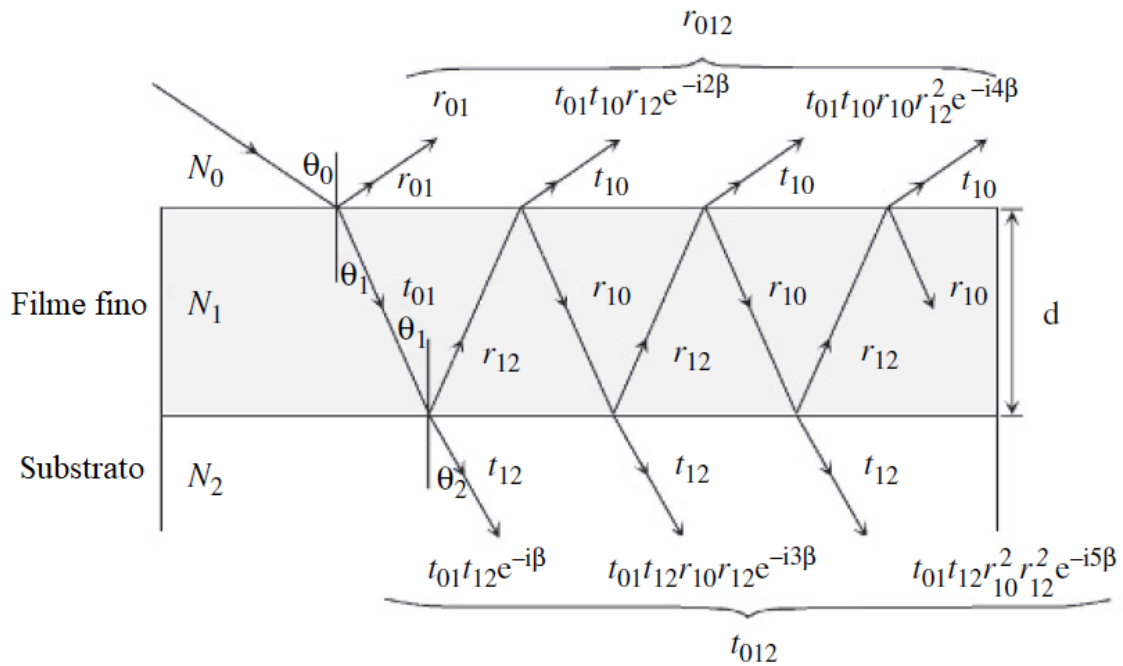


Figura 17: Modelo óptico para um sistema ar/filme fino/substrato com os coeficientes de reflexão e transmissão. Adaptado de (12).

A medida da reflexão permite calcular os parâmetros materiais através das equações acima e de suas relações com as propriedades do material estudado.

A medida de elipsometria pode ser feita com a variação do comprimento de onda ( $\lambda$ ) incidente. Para obter os parâmetros materiais a partir das medidas, é necessário um modelo para descrever o comportamento espectral de  $n$ . O modelo de Cauchy é um modelo empírico próprio para materiais com pouca absorção e é dado por:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (66)$$

A medida dos dois ângulos pode ser feita com um aparato experimental composto por uma fonte de laser, um polarizador - responsável por determinar a polarização do raio incidente - e, após a incidência da luz sobre a amostra, um analisador (polarizador em rotação) e um detector. A intensidade luminosa que passa através do analisador depende da orientação relativa entre a luz refletida pela amostra e o analisador, possibilitando a realização da medida de  $\Delta$  e  $\Psi$ . O sinal que passa pelo analisador é convertido em sinal eletrônico pelo detector.

### 3.1.3 Calorimetria diferencial de varredura

Calorimetria diferencial de varredura é um tipo de análise térmica, família de técnicas em que é medida a resposta de um material a ser aquecido ou resfriado. Em DSC, a amostra e uma referência são submetidos a uma mesma rampa de temperatura, ao longo da qual é medida a diferença entre o fluxo de calor entre a) fonte e amostra e b) fonte e referência. Com isso,

se na amostra ocorrem eventos exo ou endotérmicos, que não ocorrem na referência, haverá uma variação no sinal diferencial. Com isso, é possível estudar a relação entre temperatura e propriedades físicas ou processos químicos. É possível estudar o comportamento da amostra em processos de aquecimento e/ou resfriamento. A atmosfera em que é realizada a medida é controlada, podendo ser inerte ou não, caso se deseje estudar as reações entre atmosfera e material. Uma das vantagens de um método diferencial é que, em princípio, perturbações, como variações de temperatura, ocorrem na mesma medida na amostra e na referência, sendo então compensadas quando é tomada a diferença.

Existem duas categorias de equipamentos DSC: DSC de fluxo de calor e DSC de compensação de energia. Na primeira, à qual pertence o equipamento utilizado neste trabalho, amostra e referência estão em contato térmico com um mesmo reservatório térmico (forno). Controla-se a temperatura do forno para que aumente em taxa constante<sup>1</sup>. O fluxo de calor do forno para a amostra depende da diferença de temperatura entre ambos, assim como ocorre com o fluxo entre forno e referência. Presume-se que amostra e referência estão isolados termicamente. Com isso, a diferença nos fluxos de calor é medida indiretamente através da medida das temperaturas na amostra e na referência<sup>2</sup>. Se a amostra passa por uma transição de fase, por exemplo, sua temperatura permanece constante, enquanto que a temperatura da referência continua aumentando linearmente. Nesse caso, o fluxo de calor na amostra é maior que na referência, e um pico endotérmico é medido. Já nos equipamentos de compensação de energia existe um forno (elétrico) para cada amostra, e o sinal medido é proporcional à diferença na potência elétrica necessária para aquecer ambos a uma taxa igual. No exemplo da transição de fase, a potência será mais alta na amostra que na referência.

Para a realização da medida no DSC de fluxo de calor, uma quantidade pequena (20mg ou menos) é colocada dentro de um cadinho, que pode ser aberto ou fechado com uma tampa e selado. Como referência, pode ser utilizado um cadinho vazio. O equipamento, então, registra tempo, temperatura e fluxo de calor diferencial. O sinal positivo ou negativo do processo endo ou exotérmico depende da maneira com que é definida a diferença entre fluxos de calor na amostra e referência.

Na Tabela 1, apresentamos alguns dos processos que podem ser estudados por DSC.

No estudo de PVDF-TrFE, dois processos são de especial interesse: transição ferroelétrica-paraelétrica e fusão<sup>3</sup>. Em geral, endotermas de fusão em polímeros são largas, devido a imperfeições e à distribuição de tamanhos de cristalito (86). A temperatura do pico é a temperatura em

<sup>1</sup> Podem ser utilizados outros tipos de rampa dependendo do tipo de análise que se deseja fazer.

<sup>2</sup> Um processo de calibração feito já na fábrica permite relacionar temperatura e fluxo de calor.

<sup>3</sup> No caso de um experimento de resfriamento, cristalização e transição paraelétrica-ferroelétrica.

Tabela 1: Processos físicos e químicos que podem ser observados por DSC. Adaptado de (14).

Processo	Exotérmico	Endotérmico
<b>Físicos</b>		
Transição cristalina (1ª ordem)	×	×
Transições de 2ª ordem	×	
Fusão	×	
Vaporização	×	
Sublimação	×	
Adsorção		×
Dessorção	×	
Absorção	×	
<b>Químicos</b>		
Quimissorção		×
Dessolvação	×	
Desidratação	×	
Decomposição	×	×
Degradação oxidativa		×
Oxidação em atmosfera gasosa		×
Redução em atmosfera gasosa	×	×
Reação de óxido-redução	×	×
Reação de estado sólido	×	×

que a taxa de fusão é mais elevada. A temperatura mais alta da endoterma é a temperatura em que a maioria dos cristalitos já fundiu.

#### 3.1.4 Difratometria de raios X

A técnica é baseada no espalhamento coerente de raios X por elétrons no material. O ordenamento presente em materiais cristalinos possibilita o surgimento de interferência nos raios espalhados, já que o comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza que o espaçamento atômico. Com ela, é possível obter informações sobre a estrutura cristalina e outras propriedades do material. Os difratogramas de raios X de sólidos cristalinos apresentam picos bem definidos em certos ângulos.

A ideia básica da técnica é relacionar a condição de interferência construtiva, responsável pelos picos medidos, com propriedades da rede cristalina. Para construir essa condição, iniciamos mostrando o caso de átomos iguais separados pelo vetor  $\mathbf{d}$ . Conforme representado na Figura 18, definimos como o vetor de onda do raio incidente como:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi\hat{\mathbf{n}}}{\lambda}, \quad (67)$$

e o do raio espalhado como

$$\mathbf{k}' = \frac{2\pi\hat{\mathbf{n}}'}{\lambda}. \quad (68)$$



Ocorrerá interferência construtiva quando a diferença de caminho for um múltiplo do comprimento de onda  $\lambda$ . Por construção geométrica, a diferença de caminho é:

$$d \cos \vartheta + d \cos \vartheta' = d \cdot (\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}'). \quad (69)$$

A condição de interferência construtiva é:

$$d \cdot (\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}') = n\lambda. \quad (70)$$

Em termos dos vetores de onda ( $n$  é um número inteiro):

$$\mathbf{d} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi n\lambda. \quad (71)$$

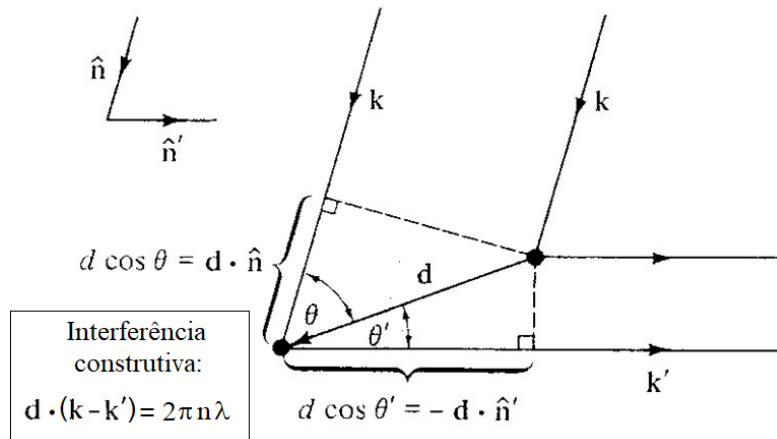


Figura 18: Representação da diferença de caminho para raios espalhados por dois pontos separados pelo vetor  $\mathbf{d}$ . Adaptado de (13).

Agora considerando todos os sítios da rede, a condição de interferência construtiva tem que ser válida para todos os vetores  $\mathbf{d}$  que representam a separação entre pontos da rede. O conjunto desses vetores são os vetores  $\mathbf{R}$  da rede cristalina:

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi n. \quad (72)$$

Essa condição é equivalente a:

$$e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}} = 1. \quad (73)$$

Considerando a definição dos vetores  $\mathbf{K}$  da rede recíproca:

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1, \quad (74)$$

conclui-se que ocorre interferência construtiva quando a diferença entre os vetores de onda incidente e espalhado ( $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ ) é um vetor da rede recíproca. Essa é a formulação de von Laue para a condição de interferência construtiva (13). A formulação de Bragg é equivalente à formulação

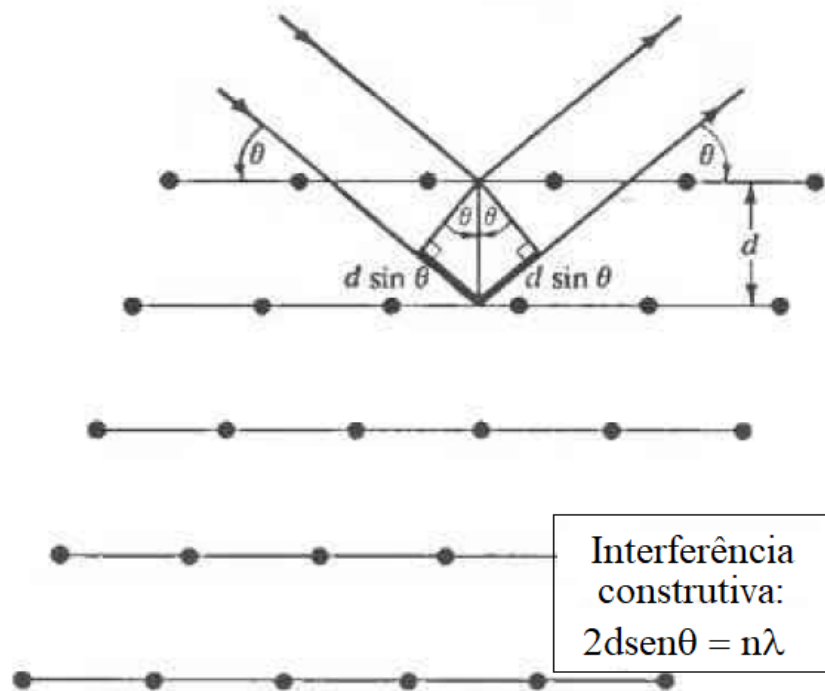


Figura 19: Reflexão de Bragg por uma família de planos separados por uma distância  $d$ . Adaptado de (13).

de von Laue, e considera que os raios X são espalhados por planos de íons separados por uma distância  $d$ . Nesse caso, a condição de interferência construtiva, de acordo com a diferença de caminho representada na Figura 19, é:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (75)$$

A intensidade de raios X difratados em função do ângulo de incidência pode ser medida por um difratômetro de geometria Bragg-Brentano. Nela, uma fonte de raios X encontra-se em uma posição fixa. Um detector e um porta amostras têm liberdade para rotacionar com um ângulo fixo entre si.

Se o material sob estudo é de estrutura cristalina conhecida, a análise do difratograma permite que sua identificação seja feita. A identificação da fase ferroelétrica em PVDF-TrFE geralmente é feita através da presença do seu pico mais intenso, em cerca de  $2\theta = 20^\circ$ . Trata-se da justaposição da reflexão dos planos (200) ( $d=0,452$  nm) e (110) ( $d=0,445$  nm) (41).

No estudo de polímeros, o caráter semicristalino torna-se importante na análise do sinal de DRX. Poucos picos são detectados e, em geral, por causa do maior grau de desordem, são mais largos que os apresentados por materiais cristalinos não poliméricos. A parte amorfa produz um halo difuso e as partes cristalinas, picos mais bem definidos (87). O grau de cristalinidade  $X_C$  (para fins de comparação entre amostras) é definido como a fração da intensidade difratada do pico cristalino com relação à intensidade difratada total. Supondo que a intensidade difratada

de cada pico é proporcional à sua área, define-se o grau de cristalinidade da seguinte maneira:

$$X_C = \frac{I_c}{I_c + I_a}, \quad (76)$$

onde  $I_c$  é a intensidade difratada da fase cristalina, e  $I_a$ , a intensidade difratada da fase amorfa. O difratograma de PVDF-TrFE apresenta, na região entre  $15^\circ$ - $25^\circ$ , superposição dos sinais das duas fases, de modo que a separação do sinal medido exige a modelagem dos dados como uma soma de duas curvas teóricas. Perfis lorentzianos e gaussianos ou sua combinação linear (perfil Pseudo-Voigt) são utilizados para representar tanto a fase cristalina quanto a fase amorfa de PVDF-TrFE, com a diferença de que a largura à meia altura (fwhm) da parte amorfa é substancialmente maior. Os perfis de pico mencionados podem ser descritos matematicamente através de funções que descrevem a intensidade difratada ( $y$ ) em função do ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) utilizando os parâmetros amplitude ( $a$ ), meia largura à meia altura (hwhm) e centro do pico ( $c$ ). O perfil Pseudo-Voigt, que é uma combinação linear de perfis gaussiano e lorentziano de  $a$ , hwhm e  $c$  iguais, requer um parâmetro adicional, que é o peso de cada termo da soma, variando entre 0 e 1. Quando o peso é 1, a função assume um caráter de uma Lorentziana pura, e à medida que o valor se aproxima de 0, o caráter gaussiano se faz mais importante. Assim, definimos:

Perfil gaussiano:

$$y(2\theta) = a \exp \left[ -\ln(2) \left( \frac{2\theta - c}{hwhm} \right)^2 \right]. \quad (77)$$

Perfil lorentziano:

$$y(2\theta) = a \frac{1}{1 + \left( \frac{2\theta - c}{hwhm} \right)^2}. \quad (78)$$

Perfil Pseudo-Voigt:

$$y(2\theta) = (1-p)a \frac{1}{1 + \left( \frac{2\theta - c}{hwhm} \right)^2} + pa \exp \left[ -\ln(2) \left( \frac{2\theta - c}{hwhm} \right)^2 \right]. \quad (79)$$

### 3.1.5 Perfilometria de contato

A perfilometria de contato é uma técnica capaz de medir a topografia de uma superfície (85). Uma ponteira entra em contato com a amostra e percorre uma linha no plano horizontal. Deslocamentos provocados na ponteira por conta das variações de altura na superfície ao longo da linha são detectados, e um perfil pode ser construído. Usualmente o posicionamento da ponteira com relação à amostra é feito utilizando um microscópio e uma câmera de vídeo. A técnica é muito utilizada para medir rugosidade e degraus na superfície, presentes, por exemplo, em dispositivos litografados.

### 3.1.6 Evaporação térmica

Evaporação térmica é uma técnica de deposição física de vapor (84). O material a ser depositado é colocado sobre um cadinho de tungstênio (alto ponto de fusão). Pelo cadinho passa corrente de alto valor (cerca de 100 A), e o aquecimento Joule aquece o material até o ponto de ebulição. O processo é feito em uma câmara de vácuo (cerca de  $10^{-6}$  torr) para garantir um alto livre caminho médio. O porta amostras fica localizado acima do cadinho, e o vapor se deposita em todo o interior da câmara.

## 3.2 Descrição dos experimentos realizados

### 3.2.1 Deposição de filmes por *spin coating*

A deposição de filmes de PVDF-TrFE foi realizada na Sala Limpa do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS sob fluxo laminar. O *spinner* utilizado (Convac 1001 HK) permite utilizar uma velocidade angular até 10.000 rpm.

#### 3.2.1.1 Materiais

O copolímero em pó foi adquirido da empresa PolyK Technologies na composição 75/25. Os solventes utilizados foram 2,2 Dimetilformamida (DMF), da marca Merck, e metil-etil-cetona (MEK), da marca Analítica. Ambos são de pureza analítica e foram utilizados como recebidos, sem purificação adicional. Tratam-se de solventes frequentemente utilizados na literatura, facilitando a comparação entre os resultados deste trabalho e aqueles de trabalhos anteriores. Como será exposto a seguir, os filmes obtidos a partir da solução de DMF não foram homogêneos, motivando a troca de solvente.

#### 3.2.1.2 Preparação da solução

Foram preparados dois tipos de solução para testes. O primeiro utilizou DMF como solvente e uma concentração em massa de 10 wt%. No segundo, utilizamos MEK e uma concentração de 5 wt%. Em ambos os casos, os passos para a preparação foram os mesmos.

Iniciamos selecionando o volume inicial de solvente (cerca de 5 ml) e medindo sua massa em balança analítica. Em seguida, calculamos a massa necessária de PVDF-TrFE para atingir a concentração desejada. Juntamente com o solvente, a quantidade adequada de copolímero foi colocada em frasco de vidro âmbar tampado e agitador magnético. O frasco foi então colocado em chapa quente em uma temperatura de 80 °C sob agitação magnética (1150 rpm) por 30 min. Em seguida, resfriou naturalmente, sempre tampado. Uma solução de aparência transparente e homogênea foi obtida com esse processo.

Para os filmes à base de MEK, a solução foi filtrada antes da deposição com filtro de seringa com membrana de PTFE hidrofóbico e diâmetro de poro de 0,22  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.1.3 Limpeza do substrato

Para as análises de DRX, elipsometria e DSC, filmes foram depositados sobre lâminas de silício. As lâminas passaram previamente pelo processo padrão de limpeza adotado no Laboratório de Microeletrônica, esquematizado na tabela (Tabela 2). Entre cada passo (e também ao final) ocorre uma etapa de enxágue em água deionizada (DI) corrente por 5 min. Após a limpeza e imediatamente antes da deposição do filme foi realizada a corrosão do óxido de silício nativo. Para tanto, utilizamos HF dissolvido em água DI na proporção 1:10. A lâmina ficou imersa na solução até se tornar hidrofóbica na análise visual. Em seguida, foi enxaguada com álcool isopropílico. A secagem dos substratos foi realizada com gás N<sub>2</sub> ou rotacionando as amostras no *spinner* com álcool isopropílico.

Nos processos, os reagentes utilizados foram os seguintes (todos são da marca Merck, de pureza analítica, e foram usados como recebidos, sem purificação adicional):

- Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de concentração 95-97%;
- Hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) em solução aquosa (25%);
- Ácido clorídrico (HCl) em solução aquosa (37%);
- Peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em solução aquosa (30%);
- Ácido fluorídrico (HF) em solução aquosa (40%).

Tabela 2: Procedimentos de limpeza dos substratos de silício.

Processo	Fórmula	Temperatura (°C)	Duração (min)
Piranha	4 partes de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 1 de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	120	10
RCA-1	4 partes de NH <sub>4</sub> OH, 1 parte de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 1 parte de água DI	80	10
RCA-2	4 partes de água DI e 1 parte de HCl	80	10

### 3.2.1.4 Deposição

Foi utilizada uma micropipeta para dispensar a solução. O volume dispensado variou entre 300 e 500 µl. A solução à base de DMF estava em temperatura ambiente no momento da deposição. A solução com MEK, por sua vez, foi mantida em uma temperatura de 50 °C. A velocidade de rotação variou entre 1000 e 4000 rpm, e o tempo permaneceu fixo em 45 s.

### 3.2.1.5 Secagem

A secagem dos filmes foi realizada em chapa quente a uma temperatura de 50 °C por 10 min.

### 3.2.1.6 Recozimento

O recozimento foi realizado em chapa quente por 15 min com  $T_a$  variando entre 105 e 160 °C.

### 3.2.2 Elipsometria

As análises de Elipsometria foram realizadas no Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais (CEOMAT) da UFRGS, no elipsômetro espectral Sopra GES-5E. A faixa de comprimento de onda utilizada foi de 350 a 700 nm, com ângulo de incidência de 75°. O software *Winelli II* foi utilizado para calcular a espessura e o índice de refração das amostras.

A técnica foi utilizada em dois ensaios. Em um deles, filmes de PVDF-TrFE foram depositados sobre lâminas de silício com velocidades angulares de 2000, 3000 e 4000 rpm, a partir de solução de MEK 5 wt% e  $T_a=150$  °C. O objetivo foi observar a influência da velocidade angular na espessura dos filmes.

Para o outro ensaio, preparamos filmes de PVDF-TrFE (MEK 5 wt%) com velocidade angular fixa em 3000 rpm e variamos a temperatura de recozimento, com o objetivo de observar o efeito da  $T_a$  sobre espessura e índice de refração.

De acordo com Li (88), o aumento do índice de refração, aliado com a diminuição da espessura, pode ser utilizado como indicação de densificação de filmes poliméricos, o que pode estar relacionado com o aumento de cristalinidade, presumidamente mais densa que a amorfa. Utilizamos esse critério para analisar os filmes.

### 3.2.3 Perfilometria

As medidas de perfilometria foram realizadas na Sala Limpa do laboratório de Microeletrônica da UFRGS com o perfilômetro Dektak II. A resolução horizontal nominal do equipamento é de 2 µm na configuração utilizada (linha percorrida de 1 mm e velocidade de escaneamento horizontal baixa).

### 3.2.4 Difratometria de raios X

As análises de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difratometria de raios X da UFRGS, no difratômetro Siemens D500, utilizando raios X de comprimento de onda 0,1541 nm (Cobre -  $k\alpha$ ), com tensão de 40 kV e corrente de 17,5 mA. A faixa analisada de  $2\theta$  foi de 15° a 25° com incremento de 0,05°.

Os ajustes dos dados para cálculo do grau de cristalinidade foram executados com a função `curve_fit` do pacote Scipy para Python, que utiliza o algoritmo de Levenberg-Marquardt para ajustar dados experimentais a uma função definida. Utilizamos um critério matemático ( $r^2$ ) para escolha do melhor ajuste. Testamos as permutações de somas de perfis gaussiano e lorentziano e uma soma de perfis Pseudo-Voigt para ajustar os dados.

### 3.2.5 Calorimetria diferencial de varredura

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi efetuada no Laboratório de Altas Pressões (LAPMA) da UFRGS, no calorímetro de fluxo de calor Shimadzu DSC-60. A medida foi realizada em um cadinho hermético de alumínio, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  e atmosfera inerte de argônio. Utilizamos o cadinho hermético porque na faixa de temperatura analisada (temperatura ambiente até  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) é esperado que o material sofra uma transição de fase, passando para o estado líquido.

A utilização do cadinho para a medida implica a dificuldade de realizar a medida dos filmes sobre o substrato de Si, pois o cadinho é pequeno e, além disso, existe o risco da lâmina perfurar o cadinho. Por isso, optamos por retirar os filmes do substrato para realizar a medida. Outra questão enfrentada é que a massa necessária de material para realizar uma medida com razão sinal-ruído satisfatória é maior que a massa de um filme de cerca de 300 nm sobre um substrato de 2x2 cm. Uma solução que poderia ser adotada é depositar filmes por *drop casting*, como em (46) para realizar as medidas. Contudo, como é esperado que os valores de  $T_C$  e  $T_M$  variem conforme as condições de preparação, optamos por depositar filmes finos por *spin coating*, realizando as etapas de preparação conforme os demais ensaios, para que os valores medidos fossem confiáveis. Com isso, foi necessário depositar filmes sobre diversos substratos e, além disso, desenvolver uma técnica para removê-los sem comprometimento. Para as medidas de DSC, trabalhamos com filmes de aproximadamente 300 nm.

A técnica de remoção do filme que funcionou satisfatoriamente consiste em colocar uma gota de água DI na ponta do substrato de silício e levantar a região molhada do filme com uma pinça. Com isso, o filme pode ser removido mantendo sua integridade. Sem a presença da gota de água não foi possível remover o filme do substrato.

### 3.2.6 Evaporação térmica

Foi utilizada uma metalizadora composta por uma câmara de vácuo, bombas de vácuo difusora e mecânica e fonte de alta tensão. Tensão e corrente são monitoradas por voltímetro e amperímetro. O processo de ebulição pode ser monitorado visualmente através de uma janela na câmara. A metalização foi realizada no Laboratório de Microeletrônica da UFRGS.

Para fabricar os contatos circulares, foi utilizada uma máscara de sombras, que consiste em uma lâmina de aço inox com furos circulares de 200  $\mu\text{m}$  de diâmetro igualmente espaçados. Essa máscara é colocada sobre a lâmina com filme de PVDF-TrFE. Sua presença faz com que o metal seja depositado somente na região dos furos.

### 3.2.7 Descrição do processo de fabricação dos capacitores

Para a realização das medidas elétricas, foram fabricadas estruturas de capacitor MFM de acordo com os procedimentos explicados nas seções anteriores.

- Substrato: placa de vidro de 5x5 cm de altura coberta de níquel depositada por *sputtering*<sup>4</sup>. As bordas foram recobertas com um pedaço de fita adesiva para garantir acesso ao contato de baixo (níquel). A fita serviu como máscara para a deposição de polímero e de ouro, e só foi retirada ao final do processo de fabricação.
- Deposição de PVDF-TrFE: de acordo com os procedimentos citados na seção anterior, com MEK como solvente e  $T_a=125\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Evaporação dos contatos de ouro.
- Remoção da fita.

Na Figura 20 está representado o dispositivo fabricado, com eletrodos circulares de ouro, o contato inferior de níquel exposto e o circuito de medida.

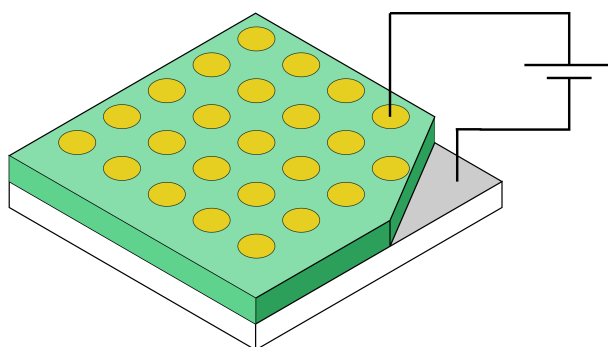


Figura 20: Representação fora de escala do dispositivo fabricado. Em amarelo, os eletrodos de ouro. Em verde, o filme de PVDF-TrFE e em cinza, o contato inferior de níquel. As linhas pretas indicam a montagem do circuito para medidas elétricas.

Ouro e níquel foram escolhidos por suas altas funções de trabalho (5,15 e 5,1 eV, respectivamente (89)). Espera-se que o *offset* entre a LUMO e os níveis de Fermi dos metais seja da ordem de 1 eV, por conta da afinidade eletrônica de PVDF-TrFE de aproximadamente 4 eV.

### 3.2.8 Medidas Elétricas

As medidas elétricas foram realizadas no Laboratório de Microeletrônica da UFRGS, utilizando o Analisador de Parâmetros Semicondutores HP4155A. O HP4155A permite aplicar tensão DC (V) em passos de altura e duração definidos pelo usuário, medindo corrente (I). O resultado da medida é chamado curva IV, que também pode ser convertida para a curva JE (densidade de corrente elétrica por campo elétrico) através das dimensões do capacitor. Os parâmetros que podem ser controlados são a altura em V do passo, o tempo de espera, o *delay* e o

<sup>4</sup> O substrato foi gentilmente cedido pelo Prof. Henri Boudinov e pelo colega Gabriel Volkweis Leite, que realizaram a deposição no Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS, com o equipamento AJA Orion-8. As condições de deposição foram temperatura ambiente (21 °C), com fluxo de feixe de Ar de 20 sccm, a uma pressão de 2 mTorr, potência de 300 W e tensão DC de 454 V e rotação do substrato durante a deposição de 80 rpm. A taxa de deposição de Ni por *sputtering* era conhecida de um estudo prévio (2,9 Ås<sup>-1</sup>).



tempo de integração. Na Figura 21 estão representados esses parâmetros. O tempo de integração pode ser curto (3,6 ms), médio (16,7 ms) ou longo (267 ms). Na Figura 22 está representada a convenção para a nomenclatura das orientações do campo elétrico e da polarização com respeito aos eletrodos de ouro e níquel. PU é a sigla para *positive up*; PD, para *positive down*; ND, para *negative down* e NU, para *negative up*. Para a realização da medida, a amostra é colocada dentro de uma gaiola de Faraday escura presa por vácuo a uma base metálica. Ponteiras de tungstênio são posicionadas com um microscópio para realizar os contatos.

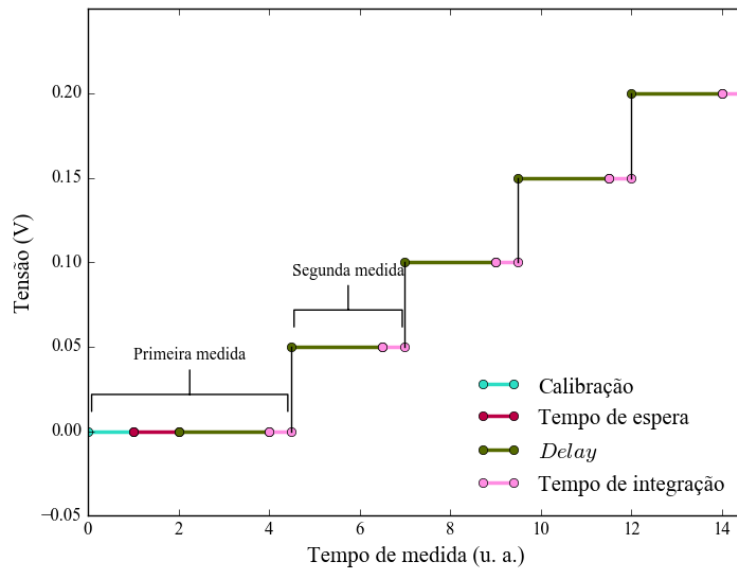


Figura 21: Exemplo de sequência de tensão aplicada na medida IV representando os parâmetros que podem ser controlados.

Para as medidas de corrente de fuga, deve-se utilizar *delay* para garantir que a corrente medida seja de estado estacionário, sem contribuições de corrente de deslocamento. O *delay* necessário depende do tempo de relaxação dielétrica do filme. Valores previamente reportados para PVDF-TrFE variam entre 45 s (71) e 100  $\mu$ s (78). Neste trabalho, testamos valores entre 3 e 30 s.

O dispositivo fabricado foi caracterizado por IV e depois submetido a novo recozimento para acompanharmos a evolução das propriedades elétricas. Foram realizados recozimentos novamente à mesma temperatura inicial de 125 °C, mas agora pós-deposição de contatos de ouro, 140 e 160 °C. Cada passo foi de 15 min.

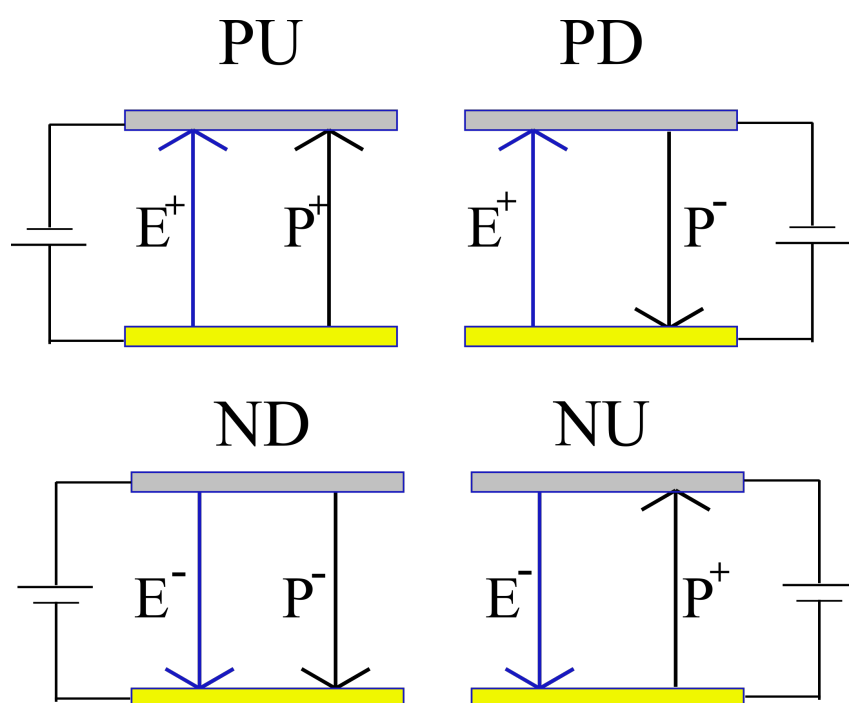


Figura 22: Convenção para a nomeação da orientação do campo aplicado e da polarização com respeito aos eletrodos de ouro (amarelo) e níquel (cinza).

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Deposição de filmes

Apresentamos inicialmente o resultado das deposições com solução de PVDF-TrFE em DMF a 10 wt% sobre lâminas de Si de 1,5x1,5 cm de dimensões laterais. A velocidade de rotação e a maneira de dispensar a solução com a pipeta foram os parâmetros variados.

De maneira geral, não foi possível obter filmes visualmente homogêneos com essa solução. Foi observada grande dependência da qualidade do filme na maneira de pipetar. Qualquer variação perceptível no fluxo de solução saindo da pipeta resultava em defeitos grosseiros, como áreas sem cobertura, grande variação na cor (sinal de variação na espessura) e reticulação no filme. Com relação à velocidade angular, foram testadas velocidades entre 1000 e 4000 rpm. A tendência observada foi de que a maior velocidade deixava o filme mais reticulado. Na Figura 23 mostramos alguns defeitos percebidos.

A utilização do solvente DMF mostrou-se pouco promissora, ainda que seu uso tenha sido bastante relatado na literatura. Optamos por trocar o solvente e realizar a deposição com a solução aquecida.<sup>1</sup>

A troca de solvente e a elevação de temperatura resolveram o problema de reticulação nos filmes. Defeitos ainda observados foram cobertura imparcial e grande variação na cor. Mantendo a velocidade de rotação fixa em 3000 rpm, observamos que a falta de cobertura pôde ser resolvida aumentando o volume de solução dispensada. Com o volume aumentado de 300 para 500 µl foi possível obter uma cobertura uniforme em lâminas de 1,5 por 1,5 cm. Com relação às variações de cor, notamos que o fator mais influente foi a pipetagem. Assim como nos filmes de DMF, qualquer variação no fluxo produzia filmes não homogêneos. Dessa forma, ajustando o volume e efetuando a pipetagem corretamente, foi possível obter filmes homogêneos, tanto a olho nu, quanto sob um microscópio óptico, com todas as velocidades angulares testadas (2000, 3000 e 4000 rpm). Na Figura 23 também estão representadas deposições de filmes com o solvente MEK.

Em resumo, o procedimento de *spin coating* que se mostrou adequado para nossos objetivos foi:

- Solução: PVDF-TrFE dissolvido em MEK a 5wt%
- Aquecer a solução a 50 °C
- Pipetar 500 µl para lâminas de até 2x2 cm

<sup>1</sup> Agradecemos ao professor Henri Boudinov e ao colega Ricardo Razera pela sugestão da técnica.

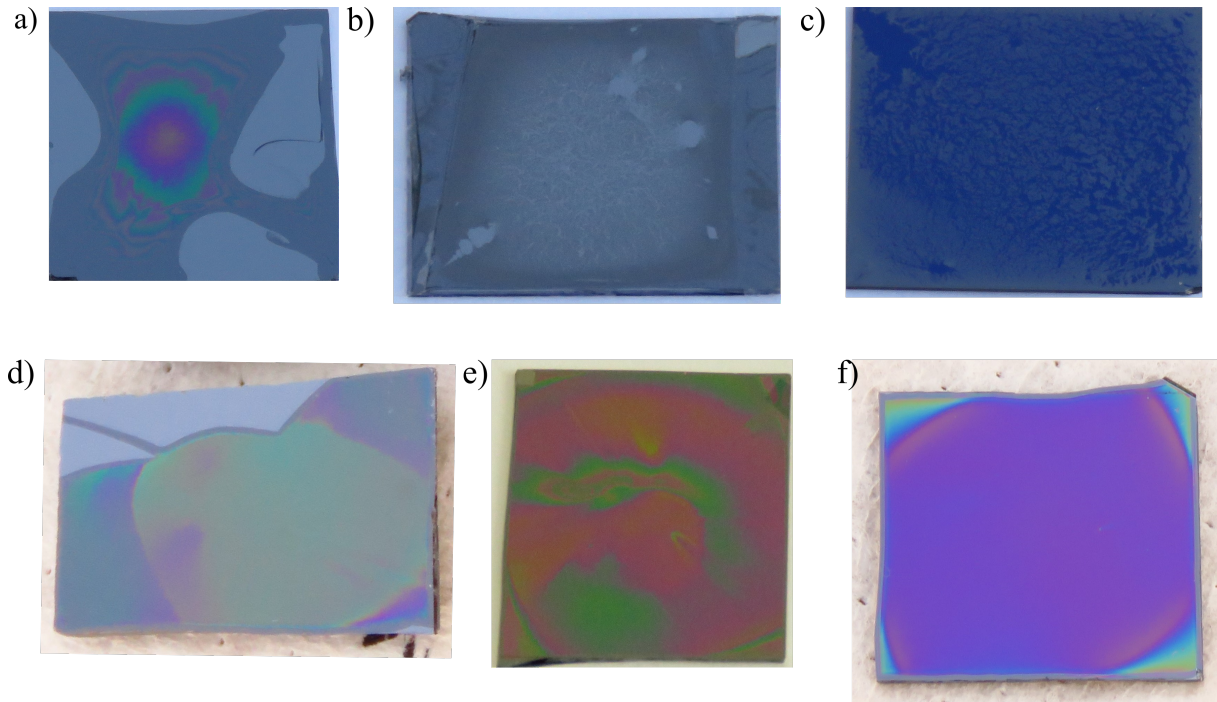


Figura 23: Filmes de PVDF-TrFE depositados sobre silício. Nas imagens de cima, os filmes obtidos por solução de DMF e os defeitos apresentados. Na linha de baixo, filmes obtidos por solução de MEK. a) filme com variação na cor e cobertura imparcial; b) reticulação em filme depositado a 2000 rpm; c) maior reticulação com maior velocidade angular na deposição (3000 rpm); d) cobertura imparcial; e) variação na cor; e f) filme homogêneo, à exceção das bordas, por efeitos geométricos.

- Velocidade do *spinner*: entre 1000 e 4000 rpm
- Secagem de 10 min a 50 °C em chapa quente
- Recozimento em chapa quente por 15 min (temperatura variável)

Para as demais análises, os filmes foram preparados de acordo com o procedimento explicado acima.

## 4.2 Calorimetria diferencial de varredura

Na Figura 24 apresentamos a curva de calorimetria diferencial de varredura realizada sobre uma amostra que sofreu recozimento à temperatura de 125 °C, que foi a temperatura que gerou amostras com maior grau de cristalinidade. As curvas endotérmicas foram graficadas no sentido negativo do gráfico. De início, observamos, na região de altas temperaturas, as endotermas correspondentes às transições de fase que sofre o PVDF-TrFE na região estudada. A primeira delas, centrada em  $T_C=122$  °C corresponde à transição ferroelétrica-paraelétrica. A segunda, centrada em  $T_M=148$  °C, corresponde à transição sólido-líquido. Considerando a composição 75/25, os valores medidos estão de acordo com os valores encontrados na literatura, conforme pode ser verificado na Figura 8.

Além das endotermas relativas às transições de fase ferroelétrica-paraelétrica e sólido-líquido, o gráfico apresenta na região de baixas temperaturas diversos picos (sobrepostos, inclusive) de absorção de energia. Esses picos não são esperados em filmes puros de PVDF-TrFE. Acreditamos que são provenientes de contaminantes que entraram em contato com o material durante o processo de separar os filmes. Nessa região, pudemos identificar um pico em torno de 100 °C, que atribuímos à água utilizada para remover os filmes, e também um pico em torno de 80 °C, que é o ponto de ebulição do solvente MEK. De resto, não pudemos especificar substâncias que possam ter atuado como contaminantes ou processos que possam ter ocorrido.

Apesar da região de baixas temperaturas indicar a presença de contaminantes no filme ou de outros processos endotérmicos, não acreditamos que eles estejam presentes nos filmes depositados sobre Si e que não passaram pelo processo de preparação para a medida de DSC, pois a temperatura de recozimento é superior à temperatura máxima em que os picos não identificados estão presentes. Portanto, mesmo que não diretamente provenientes de contato com a pinça ou com as superfícies sobre as quais se trabalhou para remover os filmes, eles teriam evaporado durante o recozimento. Na região de alta temperatura, onde se localizam as temperaturas de transição que desejávamos medir, não observamos picos espúrios. Assim, a medida de DSC permitiu que determinássemos os valores de  $T_C$  e  $T_M$ , conforme desejado.

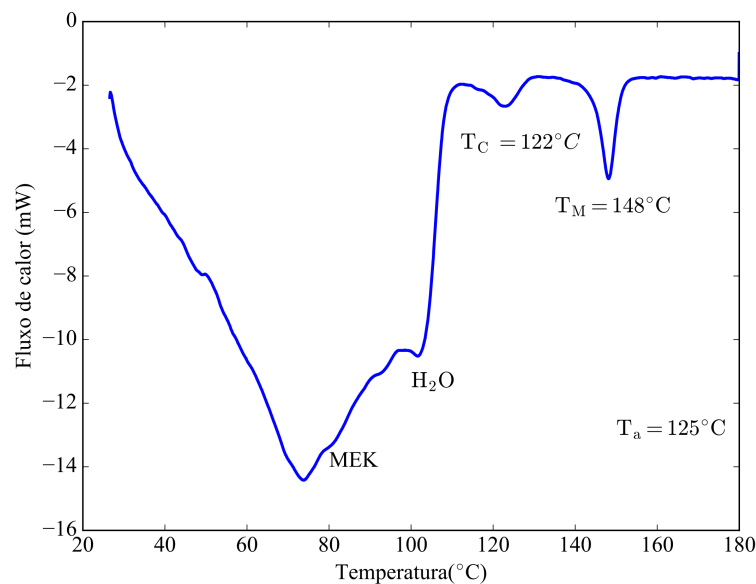


Figura 24: Curva de calorimetria diferencial de varredura para amostras de PVDF-TrFE.

### 4.3 Elipsometria

Estudamos a influência de dois parâmetros de deposição sobre os filmes: velocidade de rotação do spinner e temperatura de recozimento. A concentração da solução foi mantida em 5%wt.

Na Tabela 3 estão os resultados das medidas de espessura em função da velocidade de rotação na deposição em filmes com temperatura de recozimento fixa de  $T_a=125\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A incerteza na estimativa da espessura é calculada pelo *software* ao realizar o ajuste numérico.

Tabela 3: Medidas de espessura em função da velocidade angular do spinner em filmes de PVDF-TrFE por elipsometria.

Velocidade de rotação	Espessura (nm)
2000	$388,4\pm0,3$
3000	$99,8\pm0,5$
4000	$86,2\pm0,6$

Essa tabela serviu como guia na deposição de novos filmes. Em seguida, fizemos um estudo da influência da temperatura de recozimento sobre a espessura e o índice de refração. Foram preparadas 10 amostras (2 para cada temperatura de recozimento) de PVDF-TrFE sobre Si. A diferença entre os dois conjuntos é que, para o conjunto 1, foi utilizado álcool isopropílico para fazer a lavagem após a corrosão com HF que retira a camada de  $\text{SiO}_2$  e, para o conjunto 2, foi utilizada água DI. Tanto água quanto álcool isopropílico podem ser utilizados para esse procedimento nas técnicas de limpeza de substrato de silício. A velocidade de rotação foi mantida fixa em 3000 rpm, e a temperatura de recozimento variou entre 50 e 160  $^{\circ}\text{C}$ . Na Figura 25 apresentamos os resultados.

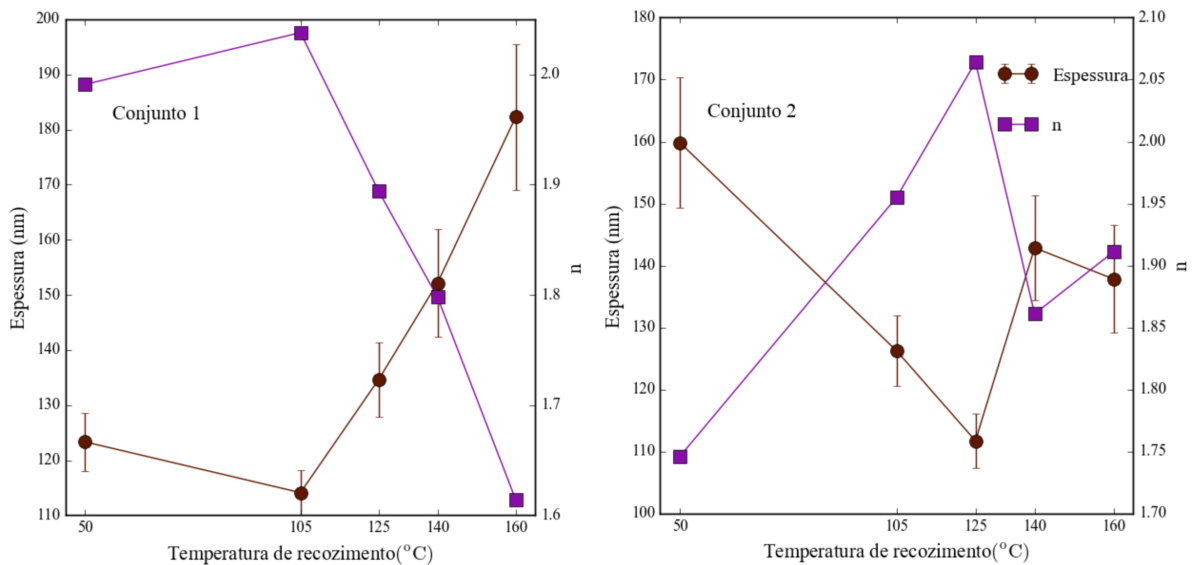


Figura 25: Espessura e índice de refração  $n$  em função da temperatura de recozimento em filmes de PVDF-TrFE para dois conjuntos de amostras.

A tendência nos dois conjuntos é que o índice de refração tem um ponto de máximo à mesma temperatura de recozimento em que a espessura tem um ponto de mínimo. Isso

funciona como um indicativo de densificação do filme, provavelmente associado a um maior grau de cristalinidade. Como a análise de DRX mostrou, essa tendência manteve-se, dando mais credibilidade à interpretação nos valores de índice de refração e espessura, que também é feita nas referências (88) e (90).

No que diz respeito à diferença na temperatura em que ocorrem os pontos de mínimo e máximo nos dois conjuntos (105 °C para o primeiro e 125 °C para o segundo), é possível que ela possa ser atribuída à diferença no processo de lavagem. Contudo, considerando que fatores ambientais são notavelmente relevantes na preparação de filmes de PVDF-TrFE, também pode ser o caso que a discrepância se deva a variações não controladas nesse tipo de fator. Para determinar se existe influência do processo de lavagem sobre os filmes depositados, um estudo sistemático visando a esse fim seria necessário. No entanto, para os objetivos deste trabalho, e, sobretudo, levando em consideração os resultados das análises de DRX (apresentados a seguir), o que gostaríamos de salientar é que o comportamento de ambos os conjuntos indica que temperaturas de recozimento em torno da  $T_C$  geram filmes mais cristalinos que as em torno de  $T_M$ .

#### 4.4 Difratometria de raios X

As análises de DRX foram realizadas em filmes depositados com diferentes valores de  $T_a$ . Com a variação de  $T_a$ , esperávamos observar variação no grau de cristalinidade ( $X_C$ ) e então determinar a  $T_a$  que produz maior  $X_C$ .

Inicialmente, fixamos todos os parâmetros de deposição, exceto por  $T_a$ , e testamos os seguintes valores de recozimento: 50, 105, 120, 125, 130, 140 e 160 °C. Para esse ensaio, os filmes foram depositados com  $\omega = 3000$  rpm.

O primeiro passo na análise dos difratogramas é verificar a presença da fase ferroelétrica nos filmes. O pico de difração mais intenso da fase cristalina do polímero apresenta-se em torno de 20° e é proveniente das reflexões dos planos (110) e (200). Além disso, o difratograma pode apresentar um halo relativo à fase amorfa centrado em torno de 18°-19°. Analisando a faixa de (15-25°), pudemos verificar que todos os filmes apresentaram o pico centrado em cerca de 20°, à exceção de um, que será discutido mais adiante.

Após essa verificação, os difratogramas foram analisados com objetivo de comparar os filmes quanto ao grau de cristalinidade. Todas as amostras analisadas foram melhor ajustadas pela soma de dois perfis Pseudo-Voigt.

Na Figura 26, apresentamos os difratogramas de 7 amostras recozidas em diferentes temperaturas. Estão presentes os dados experimentais e as curvas ajustadas (contribuição amorfa, cristalina e soma das duas). Além disso, estão indicados o centro do pico cristalino e a temperatura de recozimento.

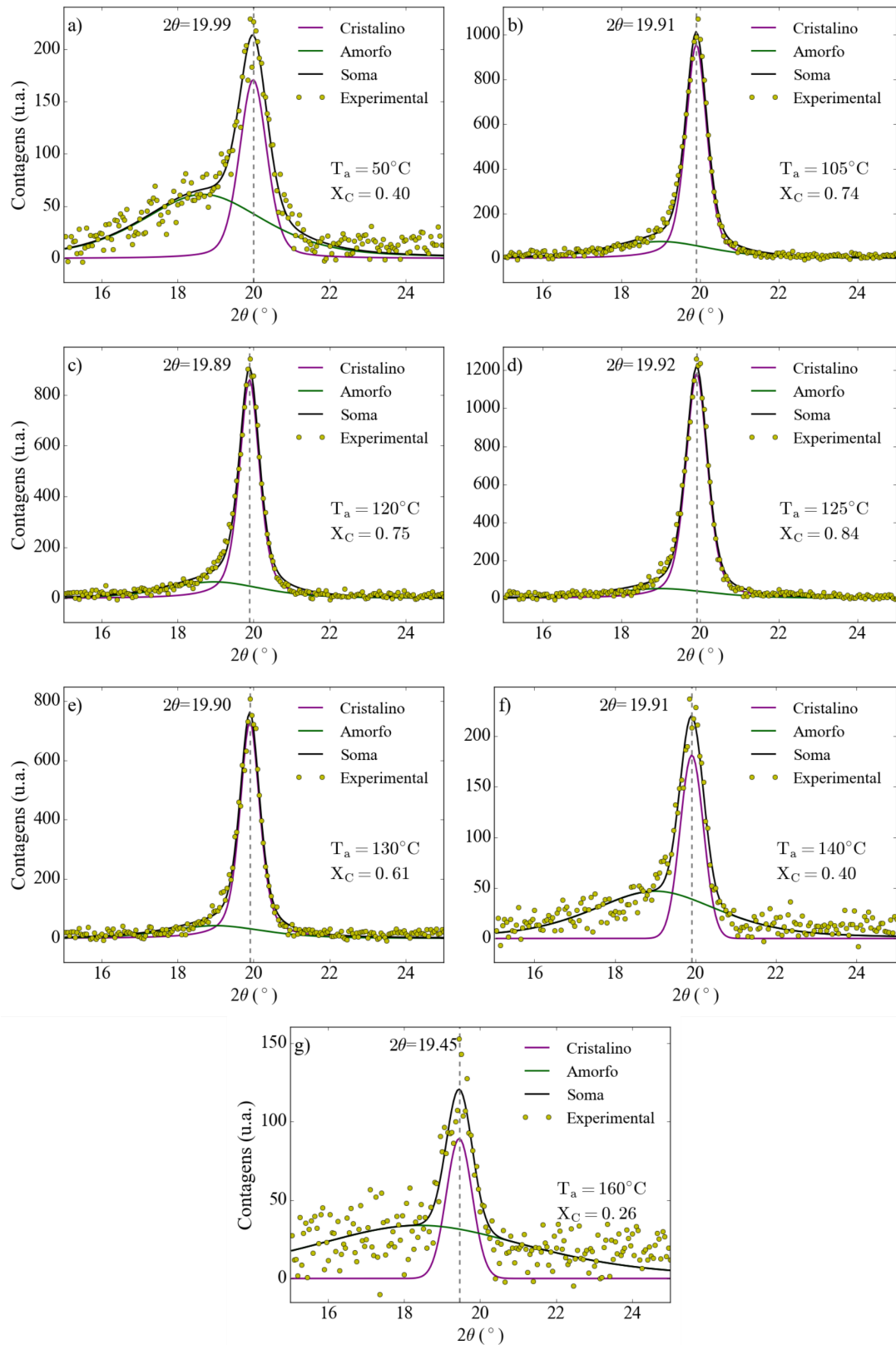


Figura 26: Difratoograma de raios X de filmes de PVDF-TrFE em que são apresentados dados experimentais, ajustes das contribuições das fases amorfa e cristalina com perfis Pseudo-Voigt e a soma das duas contribuições, centro do pico cristalino e grau de cristalinidade. As amostras foram recozidas a temperaturas de a) 50 b) 105 c) 120 d) 125 e) 130 f) 140 e g) 160 °C



Como foi dito, está presente em todos os gráficos o pico centrado em  $19.95^\circ$ , à exceção da amostra recozida a  $160^\circ\text{C}$ , que apresentou um deslocamento do pico cristalino para  $19.45^\circ$ . Provavelmente esse deslocamento se deve ao aumento do número de defeitos gauche que causam expansão na rede e deslocamento do pico para menores ângulos (46). O cálculo de  $X_C$  foi efetuado utilizando a função trapz do pacote NumPy para Python, que realizou uma integração numérica via regra do trapézio sobre as curvas teóricas e determinou a área sob elas, correspondendo à intensidade difratada de cada fase. Por fim, utilizando a equação 76, calculamos  $X_C$ .

Para verificar a influência do perfil teórico utilizado, calculamos  $X_C$  utilizando combinações de outros perfis de pico, que produziram ajustes com menores valores de  $r^2$ . Observamos que, apesar de os valores não coincidirem, a tendência é a mesma para todas as possibilidades testadas. Na Figura 27 estão graficados os valores de  $X_C$  obtidos com os diferentes ajustes em função da temperatura de recozimento. Em cada série de dados, os valores de  $X_C$  foram normalizados pelo respectivo maior valor para facilitar a observação da tendência.

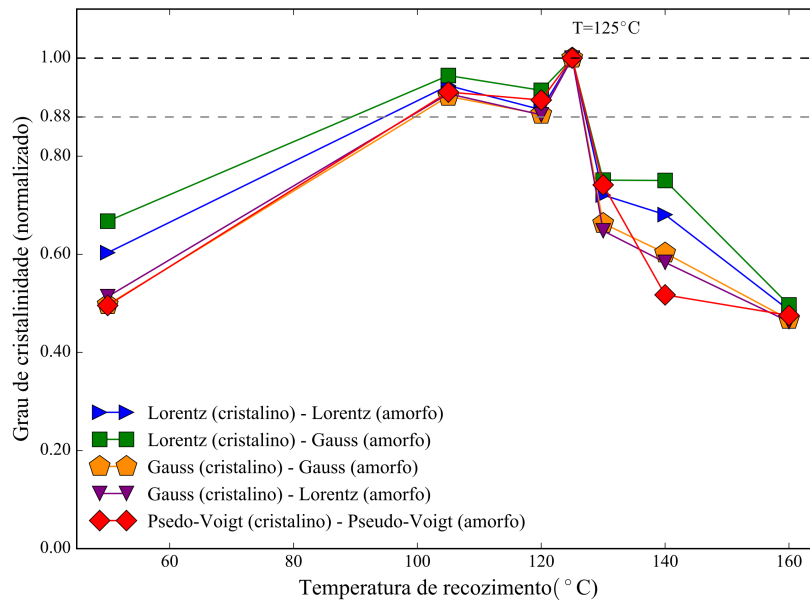


Figura 27: Grau de cristalinidade de filmes de PVDF-TrFE em função da temperatura de recozimento obtido por diferentes combinações de perfis teóricos para representar as fases cristalina e amorfa. Os valores estão normalizados pelo maior valor de cada série.

De fato, todos os ajustes geraram o valor máximo de  $X_C$  à temperatura de  $125^\circ\text{C}$ , e os recozimentos a  $105$  e  $120^\circ\text{C}$  apresentaram  $X_C$  bastante próximos ao valor máximo (no mínimo 88% do máximo). Como o objetivo deste ensaio era principalmente a comparação do efeito das diferentes  $T_a$  e não a determinação do valor em si de  $X_C$ , o fato de a tendência ser independente do tipo de função utilizada para ajustar os dados eleva o grau de confiança nos resultados. Com esse estudo, determinamos que a faixa ótima para realização de recozimento é entre  $105$  e  $125^\circ\text{C}$ .

Nosso trabalho acompanha a tendência apresentada em alguns estudos de que temperaturas de recozimento em chapa quente mais próximas de  $T_C$  geram filmes mais cristalinos que temperaturas de recozimento maiores, próximas de  $T_M$ . Inclusive, observamos a mesma tendência que nas referências (54) (53) de alto grau de cristalinidade com recozimento abaixo de  $T_C$ .

Vale notar que com esse estudo de DRX não entramos no mérito da rugosidade, que para alguns estudos é um critério de decisão para temperatura ótima. Temperaturas de 130 °C ou superiores deterioram  $X_C$ . Supomos que a rugosidade tenha acompanhado a tendência dos trabalhos citados no Capítulo 2 e também seja menor para as temperaturas de 125 °C do que as superiores.

Como a reorganização do filme durante o recozimento não depende somente da temperatura e do equipamento, mas também de numerosas (e por vezes difíceis de controlar) condições ambientais, conjecturamos que é natural que o ajuste fino da temperatura ótima de recozimento apresente pequenas variações dentro da tendência geral entre diferentes laboratórios. Contudo, alertamos para a importância de não tomar a temperatura de recozimento próxima de  $T_M$  como dogma, como por vezes é feito.

#### 4.5 Fabricação das estruturas capacitor MFM

Verificamos a qualidade da deposição dos eletrodos de ouro sobre o filme de PVDF-TrFE com microscopia óptica e perfilometria. Na Figura 28 (à esquerda) apresentamos a imagem ótica e uma linha azul representando o provável caminho da ponteira do perfilômetro, que escaneou uma linha de 1mm na superfície do dispositivo em velocidade baixa. À direita, o perfil obtido.

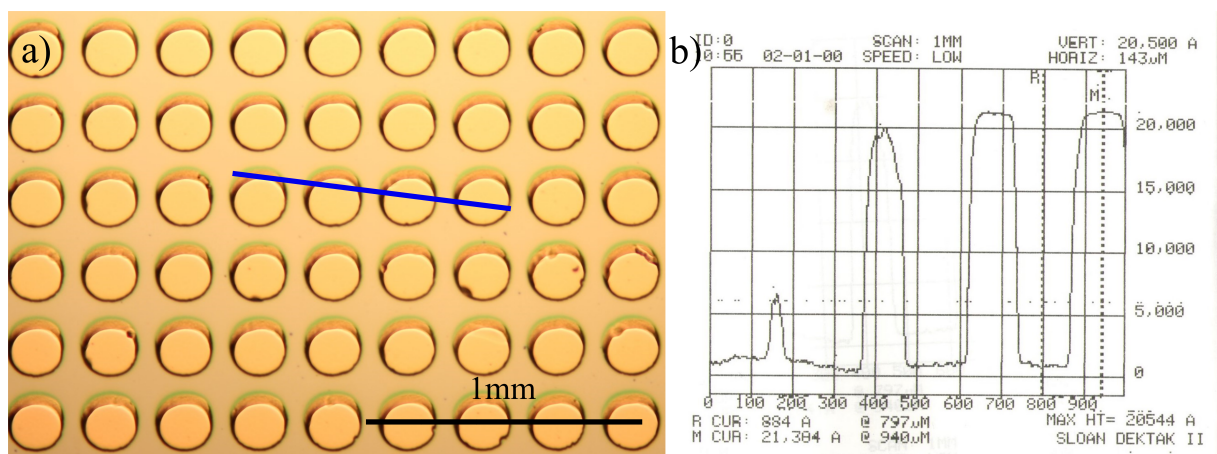


Figura 28: a) Imagem de microscopia óptica de eletrodos circulares de ouro sobre filme de PVDF-TrFE. A linha azul sobre os eletrodos representa o provável caminho da ponteira do perfilômetro. b) Perfilometria mostrando a linha de base da superfície do filme (próxima de zero) e os eletrodos de ouro.

Na imagem óptica, medimos o diâmetro dos eletrodos depositados em 200 µm, condizente com a abertura da máscara mecânica. Também podemos observar, ao fundo, a camada de

PVDF-TrFE, com aparência homogênea. A perfilometria permite medir a espessura da camada de ouro depositada. Na imagem, a diferença máxima de altura (MAX HT) entre as linhas verticais demarcadas como R (*reference*) e M (*measurement*) é medida pelo equipamento como 20544 Å ou 2,05  $\mu\text{m}$ .

As medidas de elipsometria do filme depositado com a mesma velocidade angular, mas sobre lâmina de silício, mostraram uma espessura de  $350 \pm 2$  nm. A espessura do filme foi confirmada com perfilometria. Para criar um degrau capaz de ser detectado pelo perfilômetro, riscamos o filme com bisturi até a camada de níquel se mostrar visível e o escaneamos na região do risco. Na Figura 29 mostramos o perfil obtido. A espessura medida é de 320 nm. Como o

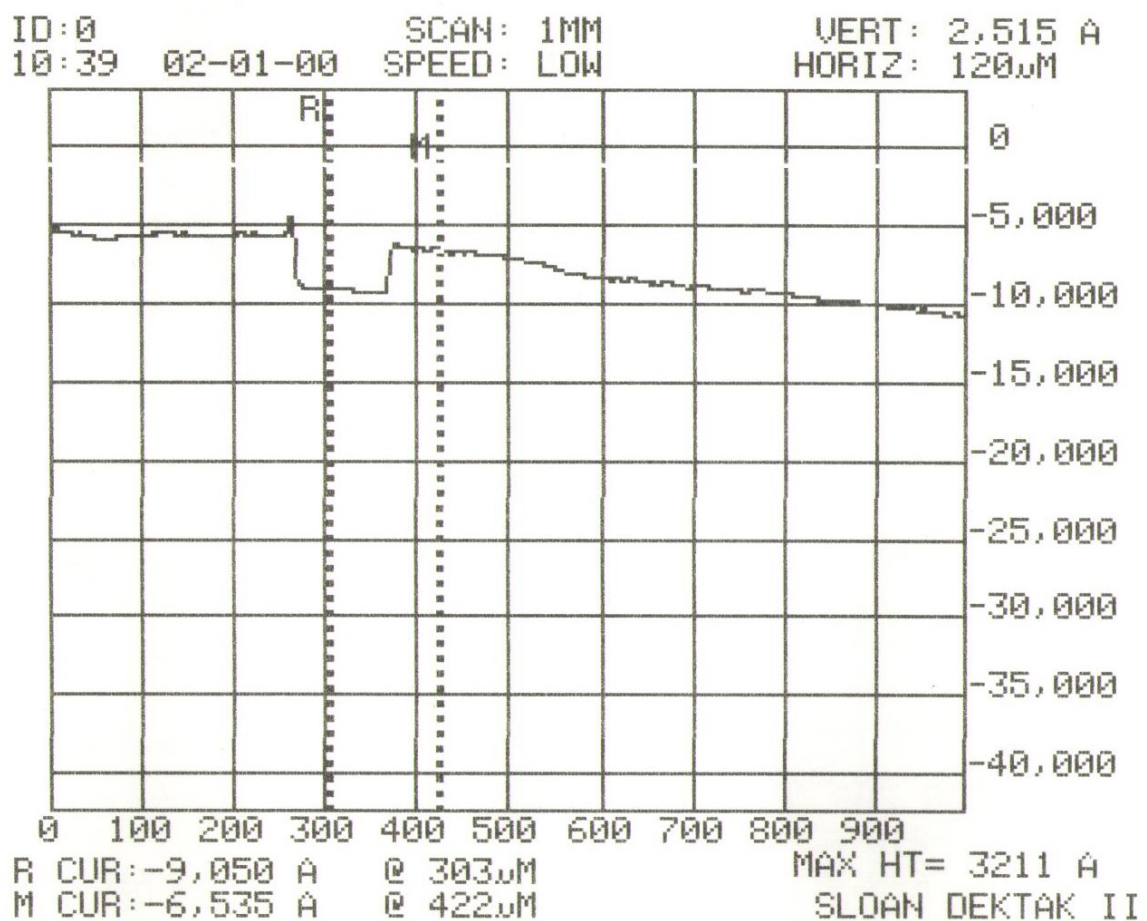


Figura 29: Perfilometria do filme de PVDF-TrFE mostrando um risco criado no filme para medição da sua espessura.

perfilômetro aplica força sobre a amostra, que é macia, é compreensível que a espessura medida seja inferior no perfilômetro quando comparada à medida por elipsometria. A tendência de as medidas por perfilometria de contato serem menores que as por elipsometria foi sistematicamente observada por Ben-David (91).

## 4.6 Medidas Elétricas

O dispositivo foi fabricado com os passos otimizados a partir das medidas de DSC, elipsometria e DRX que apontaram no sentido de um maior grau de cristalinidade em casos de temperatura baixa de recozimento. Com isso, a temperatura de recozimento utilizada foi de 125 °C, com espessura de aproximadamente 350 nm. Como na literatura existe dúvida sobre se a performance elétrica acompanha a maximização da cristalinidade, em seguida submetemos a mesma placa a recozimento em temperaturas mais altas para comparar.

Iniciamos mostrando a caracterização completa do dispositivo recozido em 125 °C.

Na Figura 30, apresentamos um gráfico com os resultados de medidas IV que representam o comportamento típico dos nossos capacitores após a polarização inicial e sem apresentar fadiga. Não esperamos que a fadiga torne-se importante antes de pelo menos 1000 ciclos (92), e nenhum dos nossos capacitores passou por esse número de ciclos. Os pontos no gráfico representam a média de medidas realizadas em 5 capacitores diferentes. As barras de erro foram calculadas através do desvio padrão de cada ponto, considerando as cinco medidas. O passo é de 50 mV, com tempo de integração médio, partindo de (e retornando para)  $V_{apl} = 0$  V. As flechas indicam o sentido da varredura, e a sequência de série de dados na legenda corresponde à sequência em que as medidas foram realizadas.

Inicialmente, observamos que, tanto no lado positivo quanto no negativo, a primeira vez em que a rampa de tensão é realizada, o que corresponde às séries intituladas "ida", ocorre um pico de corrente. Quando a rampa é repetida, mas em sentido contrário ("volta"), o pico não se repete. Isso acontece porque, na primeira vez em que a rampa é feita para um dos lados, o estado de polarização está contrário ao campo aplicado. Quando a rampa passa perto do  $E_C$ , ocorre o chaveamento, que é o comportamento esperado. O pico ocorre quando o estado de polarização é contrário ao campo aplicado, e corresponde ao chaveamento. Na figura também estão indicados os estados de polarização conforme a tensão é aplicada. Vemos que o lado positivo e o negativo apresentam assimetria. No lado positivo, o chaveamento ocorre na tensão de chaveamento positivo ( $V_{ch}^+$ ) de 16,2 V (correspondente a um campo de  $46,3 \text{ MVm}^{-1}$ ) e, no lado negativo, na tensão de chaveamento negativo ( $V_{ch}^-$ ) em -15 V ( $-42,8 \text{ MVm}^{-1}$ ). Os valores de campo coercitivo estão de acordo com o esperado (cerca de  $50 \text{ MVm}^{-1}$ ). A assimetria entre os campos coercitivos é provavelmente uma consequência da assimetria entre as duas interfaces metálicas (93) introduzida pelas diferentes técnicas de deposição (*sputtering* para níquel e evaporação térmica para ouro) e condições de processamento (como a ordem em que foi realizada a deposição de polímero e efetuado o recozimento). Pode ser, ainda, resultado da presença de uma camada indesejada de óxido de níquel, causado pela exposição do metal ao ar após a deposição por *sputtering*. A diferença na função de trabalho de níquel e ouro não é suficiente para explicar a diferença de 1,2 V. Em outros trabalhos, como (6), a assimetria entre campos coercitivos positivo e negativo pode ser explicada em termos do campo introduzido pela assimetria entre funções de trabalho. Em termos do modelo de Pintelie e Alexe, a diferença

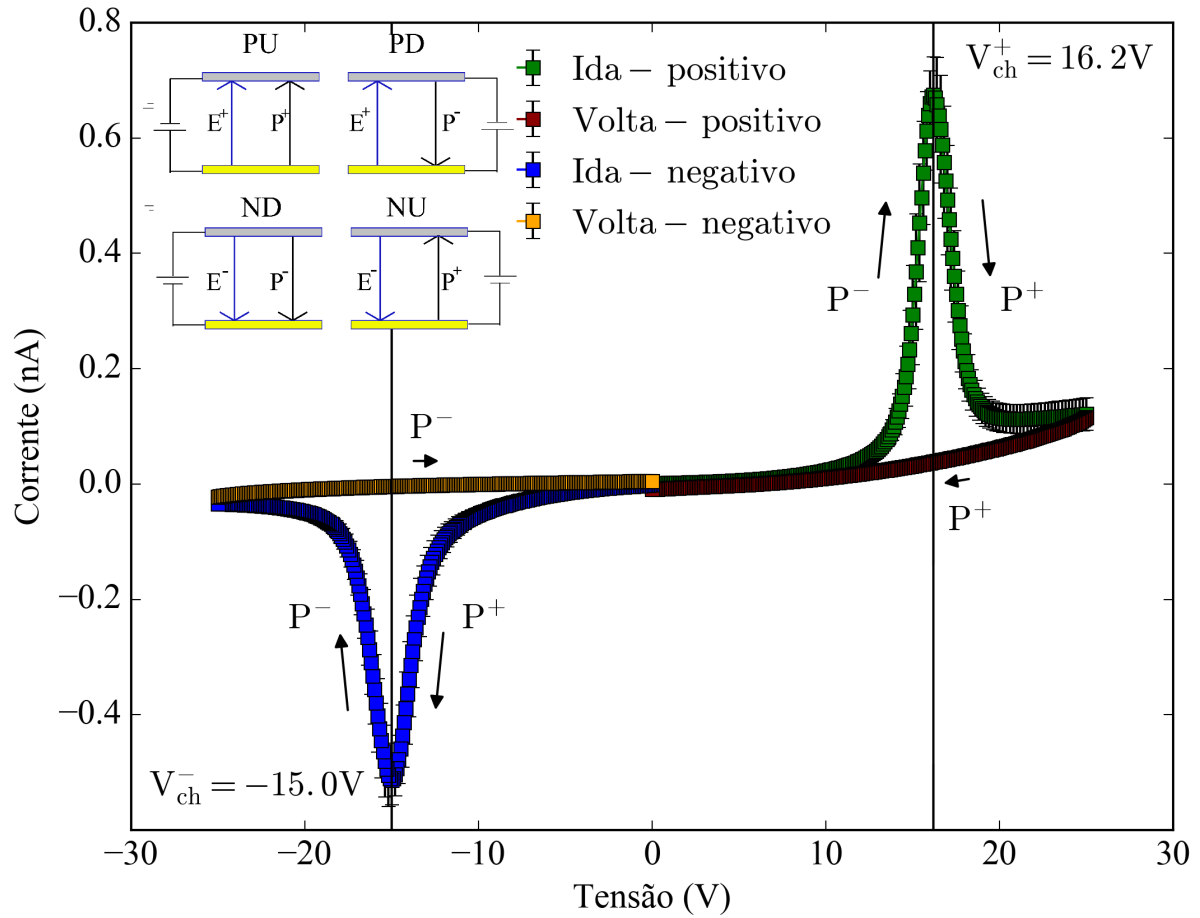


Figura 30: Curva IV representando o comportamento típico de capacitores sofrendo chaveamento ferroelétrico. Na figura estão indicados as tensões de chaveamento positiva e negativa, o sentido da varredura e os estados de polarização ao longo da varredura.

poderia ser contabilizada como uma diferença no valor de  $\delta$ .

A preparação do estado - ou escrita de um bit - pode ser feita durante a própria medida IV executando uma rampa de tensão de 0 até  $\pm 25$  V. O comportamento elétrico nas medidas a seguir depende justamente desse estado inicial. Por exemplo, uma varredura no sentido positivo prepara um estado P<sup>+</sup>, o que é evidenciado pela presença do pico de chaveamento no gráfico IV. Se em seguida são realizadas outras varreduras positivas, não observamos chaveamento. Por outro lado, se é realizada uma varredura para o lado negativo, ocorre o chaveamento. Na Tabela 4 está resumido esse comportamento.

De maneira geral, o comportamento elétrico nas medidas IV foi conforme o esperado, com dependência do estado inicial de polarização. Com isso, concluímos que o método desenvolvido para deposição de filmes e fabricação de capacitores permitiu a obtenção de um filme ferroelétrico.

Tabela 4: Comportamento elétrico do capacitor de PVDF-TrFE nas varreduras positiva e negativa de acordo com o estado inicial.

Estado inicial	Varredura positiva	Varredura negativa
P <sup>+</sup>	Não chaveia	Chaveia
P <sup>-</sup>	Chaveia	Não chaveia

Algumas outras particularidades são notáveis quando a medida IV é feita em outras condições. Observamos que a polarização inicial do capacitor virgem, geralmente realizada aplicando tensão contínua por um tempo determinado, ocorreu durante a própria medida IV. O tempo de medida resultante de cada passo acima do campo  $E_C$  até 25 V de uma varredura com tempo de integração médio e passo de 50 mV foi suficiente para polarizar o filme, confirmando a observação de Ducrot (58) de que tempos longos de polarização em capacitores virgens são desnecessários. Na medida, o efeito da polarização mostra-se como um deslocamento do pico de chaveamento de tensões mais altas para mais baixas, assim como um aumento da corrente de chaveamento. Na Figura 31, mostramos uma sequência de medidas em um único capacitor, representando o efeito da polarização inicial.

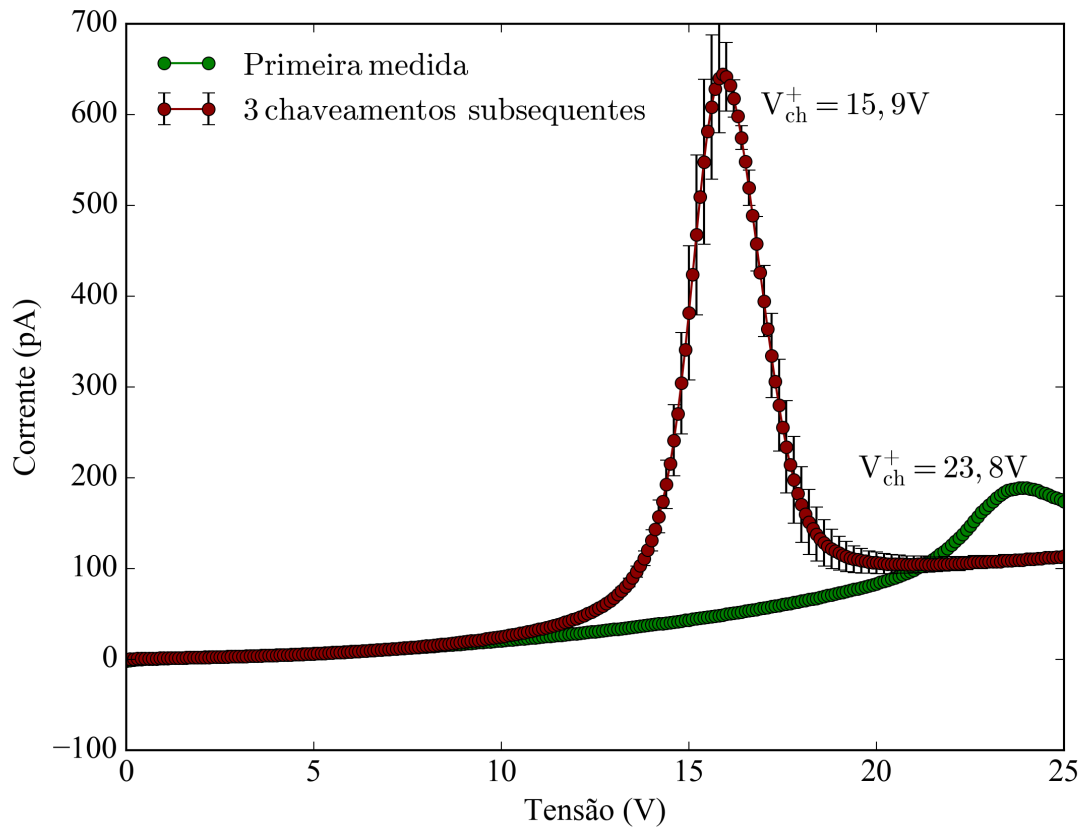


Figura 31: Polarização inicial do capacitor durante a medida IV.

Na primeira vez em que esse capacitor passou por uma varredura positiva, apresentou o pico centrado em 23,8 V (curva verde). Os próximos 3 chaveamentos apresentaram picos centrados em 15,9 V, valor próximo da média de todos os capacitores analisados e, portanto, tomado como estável. No gráfico está representada em vermelho a média (e desvios padrão) dos três chaveamentos subsequentes. Ressaltamos que, devido ao comportamento descrito na Tabela 4, foi necessário efetuar uma varredura no sentido negativo entre cada uma das medidas apresentadas no gráfico Figura 31. Esse comportamento de um pico inicial alto seguido de picos de chaveamento estáveis foi observado em todos os capacitores virgens, tanto no sentido positivo quanto no negativo. A diferença entre a primeira e as demais medidas é que parte da energia fornecida ao filme é utilizada para reorientar as lamelas.

Outra característica importante das medidas IV é a dependência da curva das condições de medida. Isso é um reflexo de que a corrente total é uma soma de correntes de deslocamento e de fuga. Em medidas do tipo escada, o tamanho do passo (dV) influencia a variação diferencial da tensão aplicada no tempo, que provoca corrente de deslocamento. Com isso, medidas realizadas com passo maior apresentam corrente globalmente mais alta que no caso do passo menor. Esse efeito torna-se ainda mais marcado no caso de medidas realizadas com *delay*. As medidas assíncronas apresentam em toda a curva um valor de corrente significativamente menor.

#### 4.6.1 Corrente de fuga

Testamos tempos de *delay* de 3, 5, 10 e 30 s. Entre 10 e 30 s, existe a tendência de não haver mais mudanças. Em comparação com as outras medidas elétricas realizadas, as medidas de corrente de fuga envolvem uma exposição significativamente mais longa do filme a campo elétrico. Observamos que alguns capacitores entraram em curto-circuito durante a medida, provavelmente devido à ruptura dielétrica. Em alguns casos de curto-circuito, o eletrodo superior inclusive mostrou sinais de degradação, com mudança na coloração. Com isso, optamos pelo tempo de 10 s. Todas as medidas aqui apresentadas foram realizadas em capacitores que voltaram a apresentar o comportamento elétrico típico na medida sem *delay*, garantindo que a medida de corrente de fuga não comprometeu o dispositivo. O motivo pelo qual alguns capacitores entraram em curto-circuito e outros não provavelmente se deve a diferenças geométricas (espessura do filme ou assimetrias no eletrodo, que modificam o campo aplicado) ou a defeitos no filme.

Apresentamos agora medidas em um capacitor representativo, em que estão indicados os estados iniciais na polarização. De fato, a queda nos valores de corrente foi significativa. Em geral, as medidas no lado negativo são mais baixas, e foi assim no caso presente. Esse tipo de medida evidenciou que, dependendo do estado da polarização, a corrente apresenta valores de corrente globalmente mais altos ou mais baixos, representando estados de resistência alta e baixa associados ao chaveamento resistivo. No caso dos valores de corrente baixos, (menores que 5 pA), prudência é aconselhável, pois esses valores são muito próximos ao valor de corrente de circuito aberto do próprio equipamento, em especial com a contribuição do porta amostras. Com



essa limitação, nos regimes em que a corrente é mais baixa, nos restringimos a realizar uma análise qualitativa dos dados, e não quantitativa. Na Figura 32 apresentamos os dados relativos às medidas no sentido positivo. Na parte de cima, apresentamos os dados das medidas com e sem

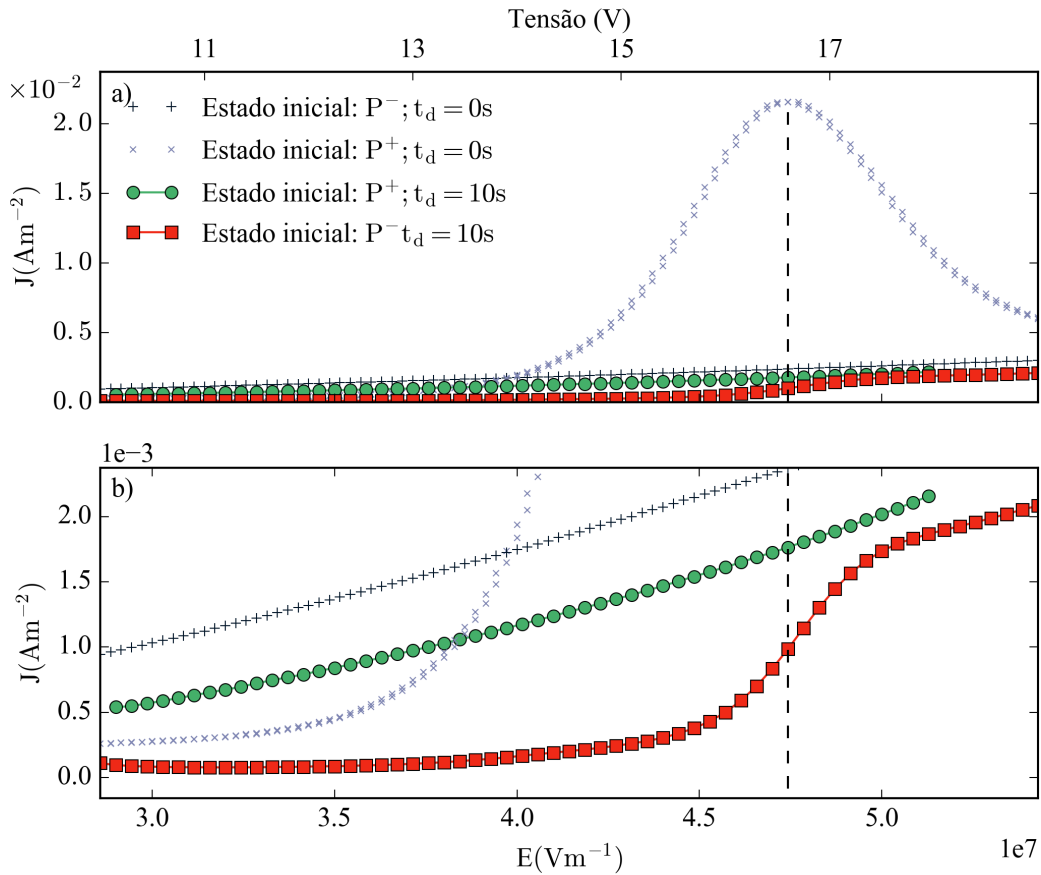


Figura 32: Varredura positiva com a) Comparação das corrente medidas com e sem *delay*. b) Corrente de fuga para os estados de  $P^+$  (baixa resistência) e  $P^-$  (alta resistência).

*delay*, para comparação. De início, observamos que a corrente sem *delay* é bem mais intensa. Abaixo vemos uma aproximação para baixos valores de  $J$ . Vemos que a curva em vermelho, que é a curva que vai sofrer chaveamento, encontra-se em um estado de alta resistência e sofre um aumento de corrente em torno da tensão de chaveamento, que está marcada no gráfico como uma linha pontilhada. A linha verde, que representa uma medida feita quando o estado inicial de polarização é  $P^+$ , por sua vez, não sofre o mesmo salto, aparentando manter-se no mesmo regime de transporte de carga ao longo de toda a faixa de tensão aplicada. O salto no valor de corrente em torno do valor da tensão de chaveamento só ocorre quando o estado inicial é contrário ao campo aplicado. O fato de a ocorrência do salto depender do estado inicial da polarização aponta que não podemos atribuir a diferença de regime somente à dependência do campo aplicado no regime de transporte, mesmo que isso possa ser um fator contribuinte. Existe uma tendência de que a corrente, após a transição, acompanhe a curva sem transição. Em seguida, na Figura 33, apresentamos os dados relativos à medida do lado negativo. Valores de corrente referentes a tensões aplicadas abaixo de 10 V são muito baixos.



No pior cenário, a corrente medida é a corrente de fuga do equipamento, indicando que a resistência do dispositivo é substancialmente maior que a do equipamento. Isso deixa de ser o caso quando ocorre o chaveamento. Com isso, distinguimos dois estados de resistência associados ao estado de polarização.

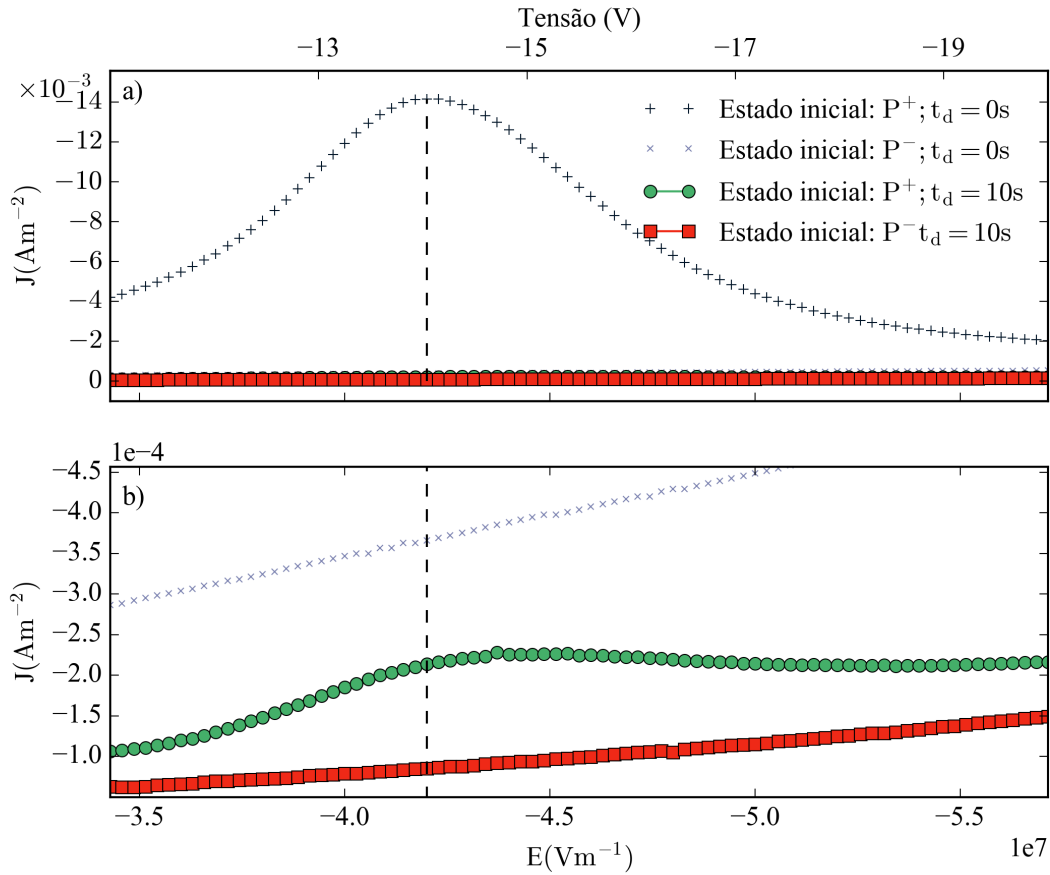


Figura 33: Varredura negativa com a) Comparação das corrente medidas com e sem *delay* e b) Corrente de fuga para os estados de  $P^+$  (baixa resistência) e  $P^-$  (alta resistência).

Nas duas varreduras, a dependência da corrente de fuga do estado de polarização é clara.

#### 4.6.2 Efeito da temperatura de recozimento

Iniciamos apresentando as medidas IV sem *delay* nas condições PD (Figura 35) e NU (Figura 34).

Nos dois casos, entre o recozimento antes e depois da deposição de contatos, o chaveamento ocorreu de maneira similar, centrado em um mesmo  $E_C$  e com correntes máximas parecidas. A diferença mais significativa foi o alargamento do pico de chaveamento. No caso do recozimento a  $140^\circ\text{C}$ , por outro lado, o chaveamento diminuiu significativamente e deslocou-se para uma tensão de chaveamento mais alta. No recozimento a  $160^\circ\text{C}$ , os capacitores ficaram muito suscetíveis a entrar em curto-circuito durante a medida. Inclusive tivemos que limitar a tensão aplicada na varredura negativa. Observamos que existe uma tendência muito sutil a

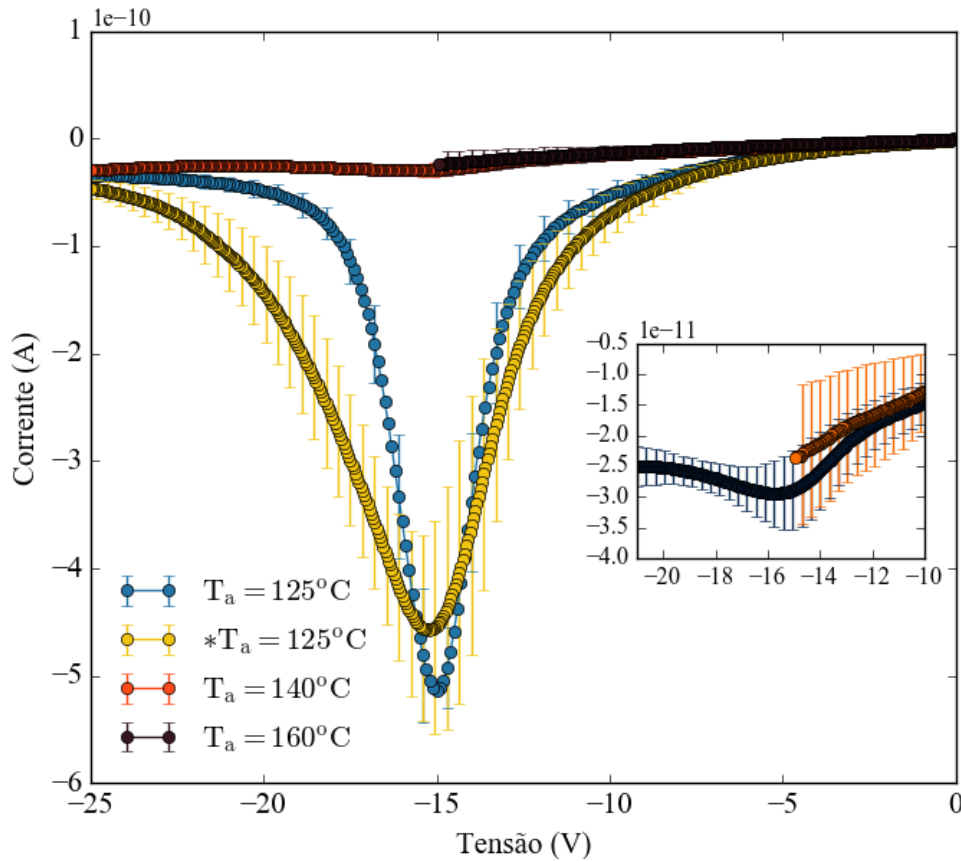


Figura 34: Varredura positiva mostrando o chaveamento em função da temperatura de recozimento. O asterisco em  $*T_a = 125^\circ\text{C}$  representa que esse passo de recozimento foi realizado após deposição de contatos de ouro.

um aumento de corrente na região de  $E_C$ . Contudo, não foi possível distinguir com clareza se esse aumento de corrente ocorria da maneira prevista na Tabela 4, pois às vezes esse aumento de corrente era observado em duas varreduras positivas seguidas. De todo modo, a linha base de duas varreduras seguidas era a mesma dentro dos limites da variação experimental. Possivelmente algumas regiões ainda se encontravam na fase ferroelétrica, justificando o aumento. Essas observações estão de acordo com os resultados de DXR, que mostraram a diminuição da cristalinidade com temperatura de recozimento de 140 e 160  $^\circ\text{C}$ .

Agora apresentamos os resultados das varreduras nos estados PU e ND (Figura 36). As curvas de ND foram graficadas no primeiro quadrante.

Chamamos atenção para a diminuição da diferença entre os estados PU e ND (que são estados equivalentes, no sentido de que a polarização está alinhada com o campo) à medida que a temperatura de recozimento aumenta. A diferença cai até o ponto em que, na temperatura de 160  $^\circ\text{C}$ , as varreduras positiva e negativa seguem a mesma curva. Isso é um indício de que o aumento de temperatura, associado a um aumento de conteúdo amorfo e uma diminuição da polarização remanescente, torna menos importante o papel dos eletrodos no mecanismo de condução.

Por fim, apresentamos os resultados das medidas de corrente de fuga para as temperaturas de 125  $^\circ\text{C}$  antes e depois do recozimento a 140  $^\circ\text{C}$ . Não foi possível realizar esse tipo de medida

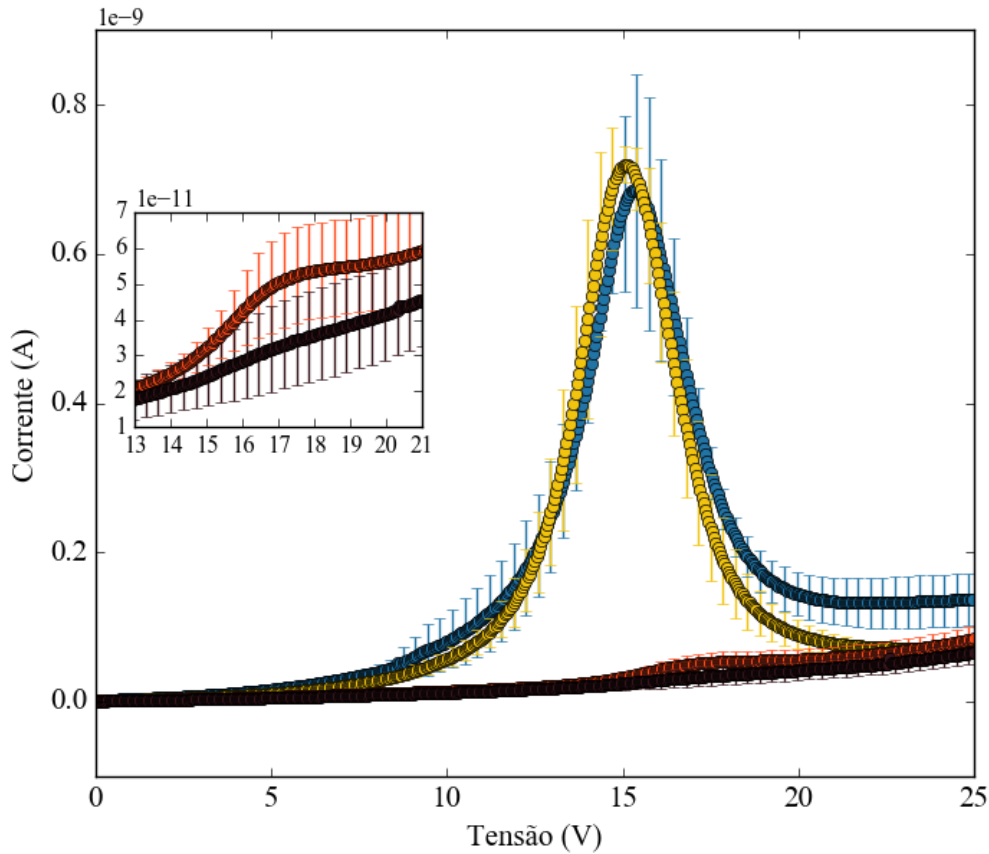


Figura 35: Varredura positiva mostrando o chaveamento em função da temperatura de recozimento.

após o recozimento a 160 °C por causa da tendência dos capacitores de entrarem em curto-circuito. No gráfico da Figura 37 estão as medidas de corrente de fuga para ambos os estados e todas as temperaturas de recozimento.

Em seguida, tentamos efetuar ajustes nos estados PU (os estados de mais alta corrente) das três temperaturas de recozimento. Testamos os mecanismos mais prováveis, levando em consideração estudos prévios e a espessura do filme. São eles: emissão Schottky, SCLC, regime ôhmico e Poole-Frenkel. Os outros estados não foram ajustados por causa dos baixos valores de corrente. Apresentamos os dados nas figuras abaixo (Figura 38, Figura 39 e Figura 40).

Em nenhum dos casos o ajuste utilizando a equação de Poole-Frenkel gerou resultados plausíveis, pois o valor obtido de  $\epsilon_r$  é alto demais. Como o índice de refração é de no máximo 2 (Figura 25),  $\epsilon_r$  dinâmico não deve ser muito superior a 4, valor muito distante dos obtidos através do ajuste. SCLC, emissão Schottky e condução ôhmica geram valores plausíveis fisicamente em com  $r^2$  alto e similar. Dos três, SCLC parece ajustar melhor os dados nos três casos, exceto no último, em que o  $r^2$  para emissão Schottky é ligeiramente maior. Essa ambiguidade na determinação do mecanismo de condução é esperada (75), e para ter mais credibilidade na determinação do(s) mecanismo(s) seria necessário realizar outros tipos de experimentos, como medidas de resistência em função de temperatura. Contudo, levando em consideração a assimetria entre as varreduras positivas e negativas e a dependência da corrente de fuga do estado

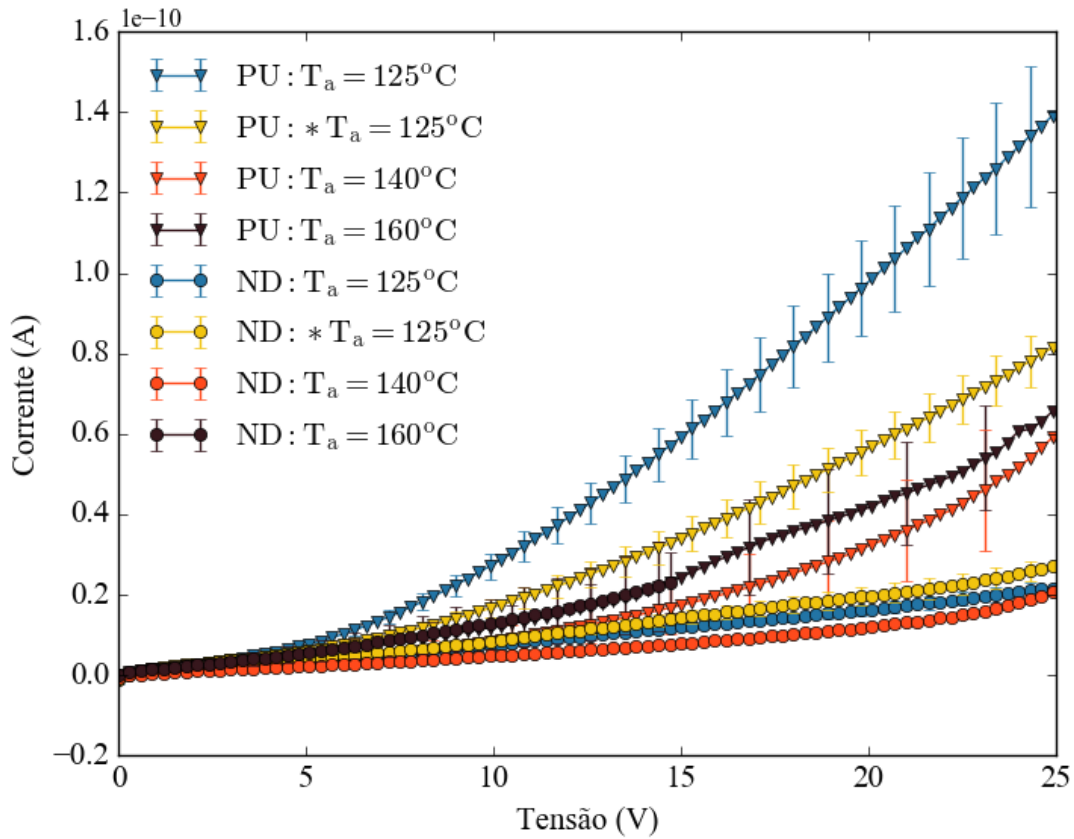


Figura 36: Varreduras positiva e negativa mostrando as condições PU e ND para diferentes temperaturas de recozimento.

de polarização, duas observações bem claras nos experimentos realizados, algumas ponderações podem ser feitas. Supondo que o mecanismo predominante é SCLC (no estado PU), a explicação para a diferença entre os estados de alta e baixa resistência estaria no efeito da polarização sobre a injeção. No estado PD, a polarização limita a injeção e não é possível atingir o regime SCLC. O dispositivo fica, então, em um regime limitado pela interface ou mesmo ohmico, com um baixo número de portadores termicamente gerados. No estado PU, a polarização facilita a injeção, e então o regime SCLC é atingido. É o que foi observado por Gorbounov e colab. (82), e é uma explicação plausível para os dados que temos neste trabalho. A diferença introduzida pelo recozimento se manifesta, nesse cenário, na diferença da potência  $n$  do regime SCLC ( $I \propto V^n$ ). No ponto inicial do recozimento, a polarização é máxima, de modo que a sua contribuição para facilitar a injeção também é máxima. Como o valor de  $n$  medido no início foi de 2, infere-se que a injeção foi suficiente para passar do limite TFL para o regime SCLC com armadilhas todas ocupadas. O aumento da temperatura de recozimento, que vem acompanhado de uma diminuição da polarização, gera uma diminuição da eficiência da injeção. Isso pode ser observado como um aumento da potência  $n$  obtida a partir do ajuste (2,3 e 2,5), que pode indicar que o regime é o de SCLC com armadilhas.

Agora supondo que o regime é emissão Schottky, a diferença entre os estados de alta

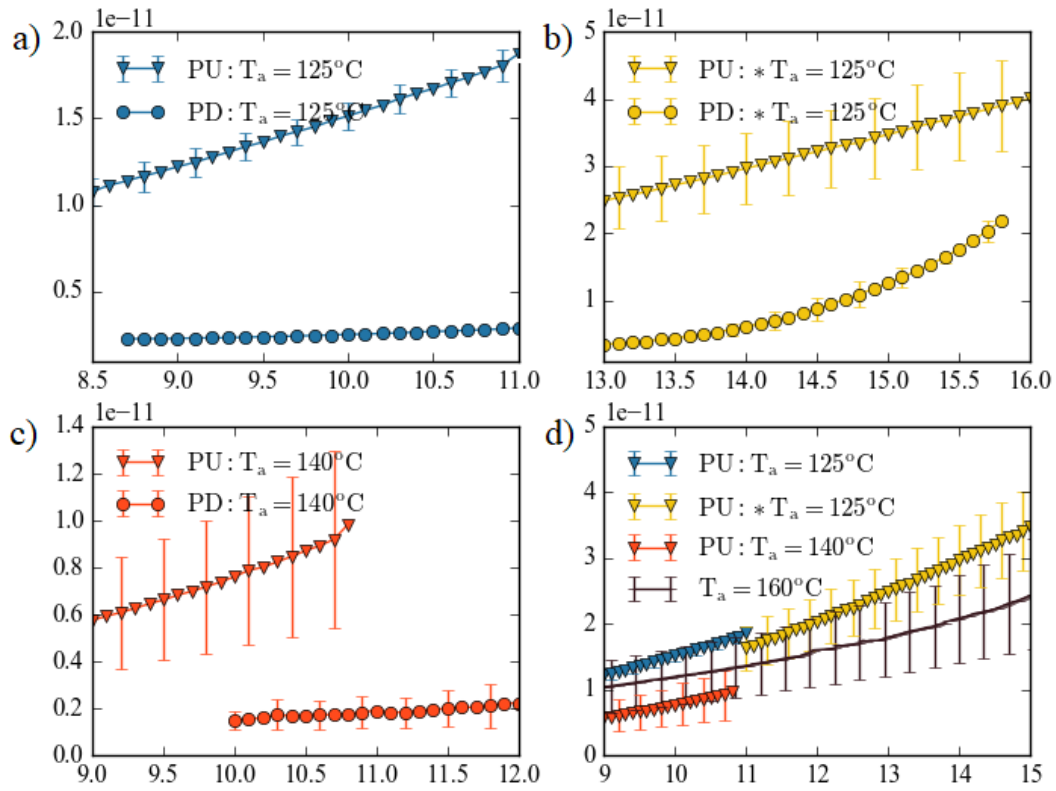


Figura 37: Medidas de corrente de fuga ao longo do recozimento em a)  $125^\circ\text{C}$ ; b)  $125^\circ\text{C}$  após a deposição de ouro; e c)  $140^\circ\text{C}$ . Em d) estão representados todos os estados PU e a medida sem *delay* do recozimento a  $160^\circ\text{C}$  para referência.

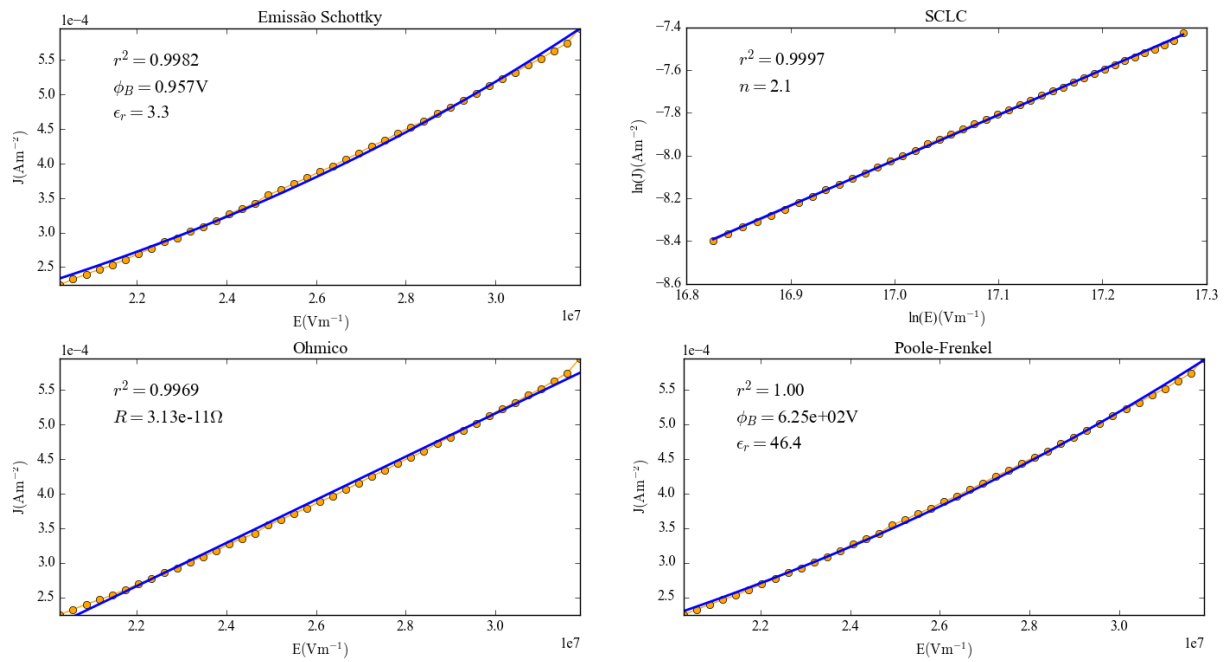


Figura 38: Ajustes de curvas de corrente de fuga em capacitores recozidos a  $125^\circ\text{C}$ .

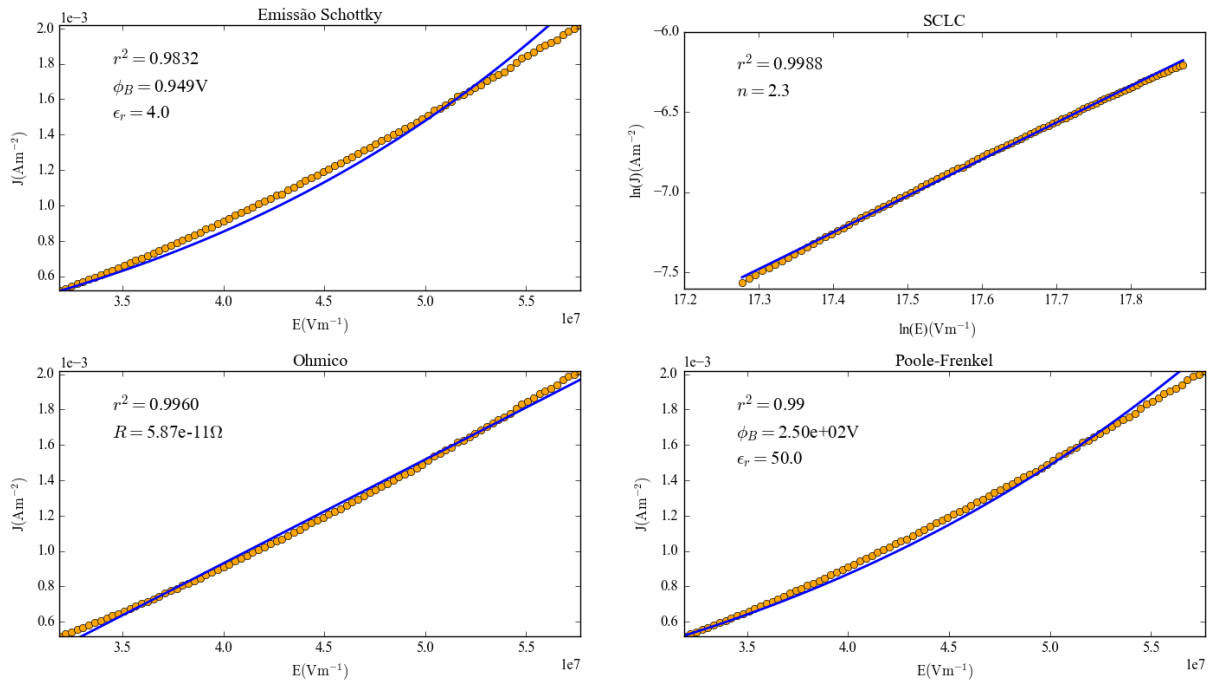


Figura 39: Ajustes de curvas de corrente de fuga em capacitores recozidos a 125 °C após a deposição de ouro.

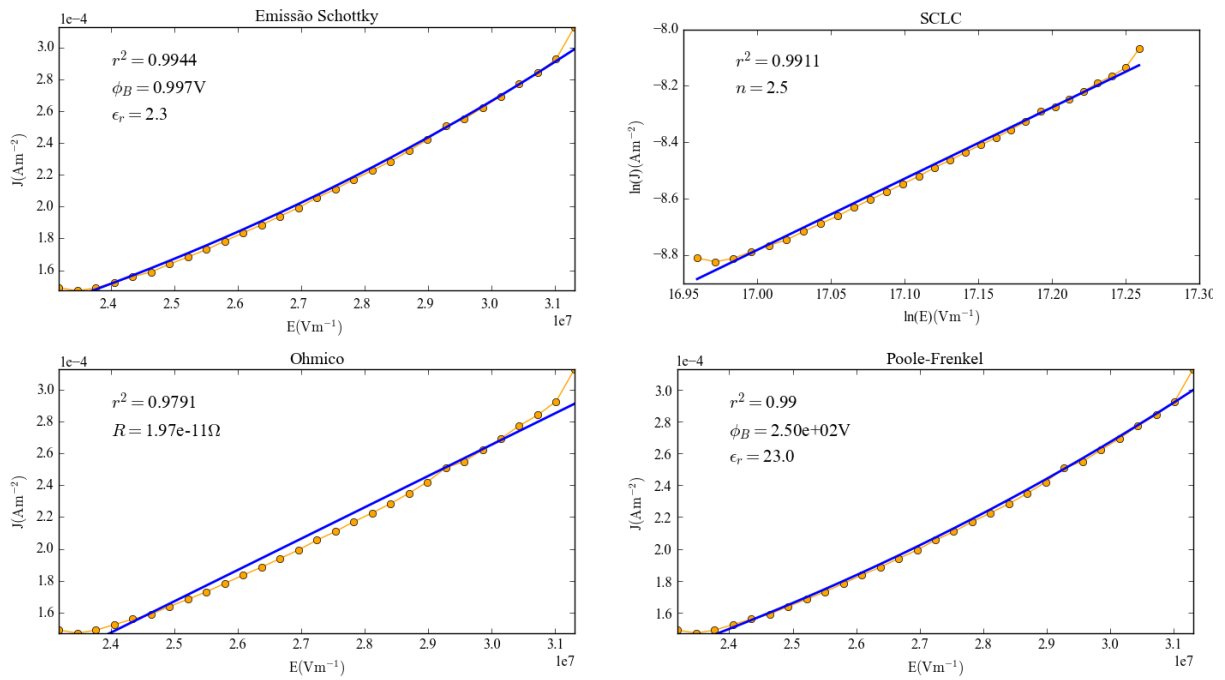


Figura 40: Ajustes de curvas de corrente de fuga em capacitores recozidos a 140 °C.

e baixa resistência seria a alteração na barreira por efeito da polarização, como previsto na Equação 33. O estado PU tem baixa resistência, e portanto menor valor de barreira que o de alta resistência. Nesse contexto, o efeito do recozimento é inferido pelo aumento da barreira com a diminuição da polarização, que pôde ser observado pelo menos nos pontos inicial e final do

recozimento (de 0,957 V para 0,997 V). O recozimento em 125 °C após a deposição de ouro apresentou um valor da barreira ligeiramente superior ao do recozimento inicial, mas a qualidade do ajuste também é menor. A influência da polarização sobre a emissão Schottky está na base do chaveamento resistivo observado em (16) em filmes de 3 nm.

Essas duas explicações são razoáveis para explicar os experimentos que realizamos. Salientamos que não somente a corrente de chaveamento (que é uma corrente de deslocamento  $\frac{dP}{dt}$ ), mas também a corrente de fuga depende do estado de polarização, mesmo em nossos filmes mais espessos que os filmes utilizados para fabricação de junções túnel, para os quais foi observado que a resistência depende do estado de polarização (16).

Por fim, apresentamos um gráfico mostrando o efeito do recozimento sobre todas as propriedades analisadas (Figura 41). Cada valor está normalizado pelo seu valor inicial, com  $T_a$  de 125 °C.

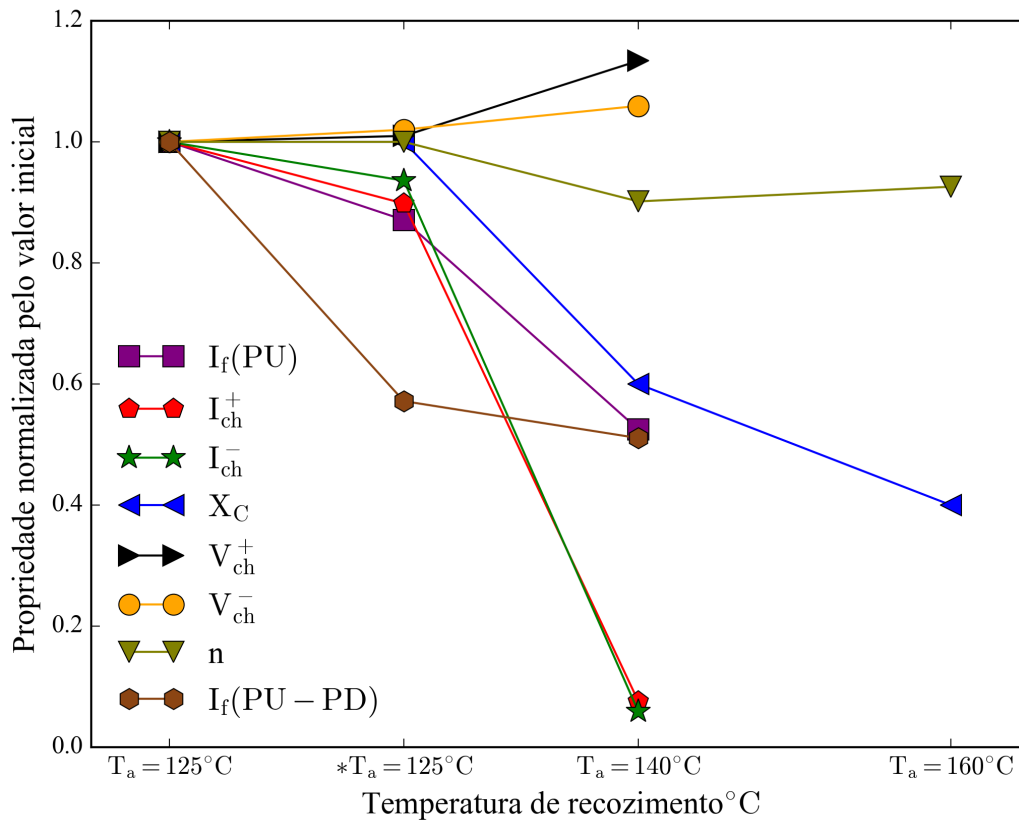


Figura 41: Efeito do recozimento sobre as propriedades analisadas.  $I_f$  (PU) é a corrente de fuga em uma tensão fixa (11 V);  $I_f(\text{PU} - \text{PD})$  é a diferença entre os valores de corrente de fuga nos estados PU e PD. Os demais símbolos estão definidos no corpo do texto.

É possível que o declínio do grau de cristalinidade seja acompanhado pelo declínio das propriedades relacionadas à polarização remanescente.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizado o desenvolvimento da tecnologia para a deposição de filmes de PVDF-TrFE por *spin coating* com homogeneidade (sob inspeção visual e microscopia óptica), espessura controlável (entre 85nm e 350nm) e características ferroelétricas. A garantia de que os filmes são ferroelétricos veio da confirmação da presença da fase cristalina de PVDF-TrFE na medida de DRX, da presença de uma endoterma relacionada à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica na medida de DSC e do chaveamento ferroelétrico observado na medida IV. O procedimento desenvolvido para a deposição dos filmes envolve utilizar o solvente MEK, com solução aquecida, volume grande de solução dispensada e fluxo constante durante a pipetagem. Ao final, segue-se um passo de recozimento em chapa quente a 125 °C. Esses passos são condição suficiente para a deposição de filmes com essas características. Com relação às propriedades elétricas observadas em filmes depositados através desses procedimentos, as estruturas de capacitor níquel/PVDF-TrFE/ouro que fabricamos apresentaram campo coercitivo de 46,3 MVm<sup>-1</sup> no lado positivo e -42,8 MVm<sup>-1</sup> no lado negativo, condizente com outros valores reportados na literatura. A assimetria entre os dois é provavelmente uma consequência na assimetria entre as duas interfaces metálicas.

Além disso, foi realizado um estudo mais detalhado sobre a relação entre as condições de processamento e as características do filme. Determinamos que a faixa ótima para realização de recozimento é entre 105 e 125 °C, a partir de observações de DRX e elipsometria. Temperaturas superiores a essa faixa tendem a diminuir o grau de cristalinidade. Essa tendência a melhores resultados com menor temperatura dentro da faixa tradicional entre (ou logo abaixo de) T<sub>C</sub> e T<sub>M</sub> acompanha as descobertas de alguns artigos, mas vai em sentido contrário a outros trabalhos.

Também foi estudado o efeito do recozimento sucessivo sobre o chaveamento ferroelétrico. Observamos que a tendência é de diminuição da corrente de chaveamento e aumento do campo coercitivo. Realizar o recozimento a 125 °C antes ou depois da deposição de contatos de ouro tem o efeito de alargar o pico de chaveamento no lado negativo da curva IV, em que ouro é o eletrodo de injeção, e pode estar relacionado com um maior grau de desordem no filme. A partir de 140 °C, a corrente de chaveamento decai consideravelmente, e em 160 °C não foi possível determinar se houve chaveamento ferroelétrico com comportamento previsível ou não, o que é compatível com o baixo grau de cristalinidade de filmes recozidos a essa temperatura. Com relação à corrente de fuga, notamos que em todas as temperaturas medidas houve diferença entre os estados PD e PU, diferença essa que diminui à medida que diminui a corrente de chaveamento (que é proporcional à polarização remanescente). À medida que a temperatura aumenta, o grau de cristalinidade diminui, assim como a corrente de chaveamento. Com isso, a influência da polarização sobre o mecanismo de transporte igualmente diminui.



Uma explicação para esse mecanismo é que, no estado PU, as cargas superficiais diminuem a barreira de injeção, permitindo um mecanismo de SCLC. No estado PD, por sua vez, a injeção é dificultada pela polarização remanescente, e o regime SCLC não pode ser atingido. Nesse caso, pode estar ocorrendo um mecanismo limitado pela interface, como emissão Schottky, ou regime ôhmico. À medida que a temperatura de recozimento aumenta, a facilidade na injeção ocasionada pela polarização remanescente é menos influente, e o regime SCLC é atingido na região em que há armadilhas. Outro cenário possível para explicar os experimentos realizados é que a condução em ambos estados (alta e baixa resistência) são mecanismos limitados pela interface, mas com diferentes alturas de barreira por conta do estado da polarização. Para determinar com mais credibilidade qual das explicações é mais adequada, seria necessário realizar mais experimentos, observando a dependência da curva IV na temperatura e na espessura dos filmes.

A contribuição deste trabalho foi, em primeiro lugar, trazer a tecnologia de deposição de filmes ferroelétricos de PVDF-TrFE para o Instituto de Física da UFRGS. Além disso, deixar clara a necessidade de testar a maximização do grau de cristalinidade via temperatura de recozimento, não assumindo que temperaturas próximas de  $T_M$  são as mais indicadas, e mostrar que o estado de polarização é relevante para o mecanismo de condução que provoca corrente de fuga, abrindo caminho para a utilização de filmes para aplicações em que o chaveamento resistivo é útil.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AHN, C. H.; RABE, K. M.; TRISCONE, J.-M. Ferroelectricity at the nanoscale: Local polarization in oxide thin films and heterostructures. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 303, n. 5657, p. 488–491, 2004. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/303/5657/488>>. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 20.
- 2 SOULESTIN, T. et al. Vinylidene fluoride-and trifluoroethylene-containing fluorinated electroactive copolymers. how does chemistry impact properties? *Progress in Polymer Science*, Elsevier, v. 72, p. 16–60, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 6, 21, 24 e 27.
- 3 BAIN, A. K.; CHAND, P. *Ferroelectrics*: Principles and applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 23.
- 4 BIGHAM, K. J. Drawn fiber polymers: Chemical and mechanical features. *Zeus Industrial Products*, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 6, 24 e 25.
- 5 LU, S.-G. et al. Electrocaloric effect in ferroelectric p (vdf-trfe) copolymers. *Integrated Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 125, n. 1, p. 176–185, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 27.
- 6 FURUKAWA, T.; NAKAJIMA, T.; TAKAHASHI, Y. Factors governing ferroelectric switching characteristics of thin vdf/trfe copolymer films. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 13, n. 5, p. 1120–1131, 2006. Citado 4 vezes nas páginas 6, 27, 28 e 69.
- 7 SIMMONS, J. G. Intrinsic fields in thin insulating films between dissimilar electrodes. *Physical Review Letters*, APS, v. 10, n. 1, p. 10, 1963. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 32.
- 8 PINTILIE, L.; ALEXE, M. Metal-ferroelectric-metal heterostructures with schottky contacts. i. influence of the ferroelectric properties. *Journal of applied physics*, AIP, v. 98, n. 12, p. 124103, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 6, 31 e 32.
- 9 LIM, E. W.; ISMAIL, R. Conduction mechanism of valence change resistive switching memory: a survey. *Electronics*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 4, n. 3, p. 586–613, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 35.
- 10 CHIU, F.-C. A review on conduction mechanisms in dielectric films. *Advances in Materials Science and Engineering*, Hindawi, v. 2014, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 6, 35 e 37.
- 11 STALLINGA, P. *Electrical characterization of organic electronic materials and devices*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 38.
- 12 FUJIWARA, H. *Spectroscopic Ellipsometry*: Principles and applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 7, 44, 45 e 47.
- 13 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Orlando: Harcourt, 1976. Citado 4 vezes nas páginas 7, 18, 50 e 51.
- 14 GORDON, S. Differential thermal analysis. *Journal of Chemical Education*, ACS Publications, v. 40, n. 2, p. A87, 1963. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 49.

- 15 KAWAI, H. The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride). *Japanese Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, v. 8, n. 7, p. 975, 1969. Citado na página 15.
- 16 MAJUMDAR, S. et al. Electrode dependence of tunneling electroresistance and switching stability in organic ferroelectric p (vdf-trfe)-based tunnel junctions. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 28, n. 15, p. 1703273, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 15, 40 e 80.
- 17 LIU, Y. et al. Ferroelectric polymers exhibiting behaviour reminiscent of a morphotropic phase boundary. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 562, n. 7725, p. 96, 2018. Citado na página 15.
- 18 ZHANG, S. et al. Ink-jet printing of ferroelectric poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers. *MRS Online Proceedings Library Archive*, Cambridge University Press, v. 889, 2005. Citado na página 15.
- 19 YUAN, Y. et al. Efficiency enhancement in organic solar cells with ferroelectric polymers. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 4, p. 296, 2011. Citado na página 15.
- 20 GRIFFITHS, D. J. *Introduction to electrodynamics*. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1999. Citado na página 19.
- 21 KITTEL, C. et al. *Introduction to solid state physics*. New York: Wiley, 1976. v. 8. Citado na página 19.
- 22 POULSEN, M.; DUCHARME, S. Why ferroelectric polyvinylidene fluoride is special. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, IEEE, v. 17, n. 4, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 26.
- 23 RABE, K. M.; AHN, C. H.; TRISCONE, J.-M. *Physics of ferroelectrics: a modern perspective*. Berlin: Springer Science & Business Media, 2007. v. 105. Citado na página 22.
- 24 FRIDKIN, V.; DUCHARME, S. Ferroelectricity and ferroelectric phase transition. In: *Ferroelectricity at the Nanoscale*. Berlin: Springer, 2014. p. 1–9. Citado na página 23.
- 25 FURUKAWA, T. Structure and functional properties of ferroelectric polymers. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 71, p. 183–208, 1997. Citado na página 24.
- 26 SENCADAS, V.; FILHO, R. G.; LANCEROS-MENDEZ, S. Processing and characterization of a novel nonporous poly (vinylidene fluoride) films in the  $\beta$  phase. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 352, n. 21-22, p. 2226–2229, 2006. Citado na página 25.
- 27 BOTELHO, G. et al. Relationship between processing conditions, defects and thermal degradation of poly (vinylidene fluoride) in the  $\beta$ -phase. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 354, n. 1, p. 72–78, 2008. Citado na página 25.
- 28 TIWARI, V.; SRIVASTAVA, G. Effect of thermal processing conditions on the structure and dielectric properties of pvdf films. *Journal of Polymer Research*, Springer, v. 21, n. 11, p. 587, 2014. Citado na página 25.
- 29 LANDO, J.; DOLL, W. The polymorphism of poly (vinylidene fluoride). i. the effect of head-to-head structure. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Taylor & Francis, v. 2, n. 2, p. 205–218, 1968. Citado na página 26.

- 30 FURUKAWA, T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, Taylor & Francis, v. 18, n. 3-4, p. 143–211, 1989. Citado na página 26.
- 31 YAGI, T.; TATEMOTO, M.; SAKO, J.-i. Transition behavior and dielectric properties in trifluoroethylene and vinylidene fluoride copolymers. *Polymer Journal*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 4, p. 209, 1980. Citado na página 26.
- 32 LOVINGER, A. J. et al. Crystalline forms in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene (52/48 mol%). *Macromolecules*, ACS Publications, v. 15, n. 2, p. 323–328, 1982. Citado na página 26.
- 33 DAVIS, G. et al. Structural and dielectric investigation on the nature of the transition in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene (52/48 mol%). *Macromolecules*, ACS Publications, v. 15, n. 2, p. 329–333, 1982. Citado na página 26.
- 34 LOVINGER, A. J. et al. Crystallographic changes characterizing the curie transition in three ferroelectric copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene: 1. as-crystallized samples. *Polymer*, Elsevier, v. 24, n. 10, p. 1225–1232, 1983. Citado na página 26.
- 35 LOVINGER, A. J. et al. Crystallographic changes characterizing the curie transition in three ferroelectric copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene: 2. oriented or poled samples. *Polymer*, Elsevier, v. 24, n. 10, p. 1233–1239, 1983. Citado na página 26.
- 36 GOMES, J. et al. Influence of the  $\beta$ -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly (vinylidene fluoride). *Smart Materials and Structures*, IOP Publishing, v. 19, n. 6, p. 065010, 2010. Citado na página 26.
- 37 NABER, R. et al. Low voltage switching of a spin cast ferroelectric polymer. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 85, n. 11, p. 2032–2034, 2004. Citado na página 26.
- 38 MARTINS, P.; LOPES, A.; LANCEROS-MENDEZ, S. Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): determination, processing and applications. *Progress in polymer science*, Elsevier, v. 39, n. 4, p. 683–706, 2014. Citado na página 26.
- 39 TASHIRO, K. et al. Structural study on ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers (iii) dependence of transitional behavior on vdf molar content. *Ferroelectrics*, Taylor Francis, v. 57, n. 1, p. 297–326, 1984. Citado na página 26.
- 40 KIM, K. J. et al. Curie transition, ferroelectric crystal structure, and ferroelectricity of a vdf/trfe (75/25) copolymer 1. the effect of the consecutive annealing in the ferroelectric state on curie transition and ferroelectric crystal structure. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Wiley Online Library, v. 32, n. 15, p. 2435–2444, 1994. Citado na página 27.
- 41 BARGAIN, F. et al. From solvent-cast to annealed and poled poly (vdf-co-trfe) films: New insights on the defective ferroelectric phase. *Polymer*, Elsevier, v. 105, p. 144–156, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 51.
- 42 KOGA, K.; OHIGASHI, H. Piezoelectricity and related properties of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers. *Journal of applied physics*, AIP, v. 59, n. 6, p. 2142–2150, 1986. Citado na página 27.

- 43 CHEN, S. et al. Comparative investigation of the structure and properties of ferroelectric poly (vinylidene fluoride) and poly (vinylidene fluoride–trifluoroethylene) thin films crystallized on substrates. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 116, n. 6, p. 3331–3337, 2010. Citado na página 27.
- 44 LING, Q.-D. et al. Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. *Progress in Polymer Science*, v. 33, n. 10, p. 917 – 978, 2008. Citado na página 27.
- 45 KHAN, M.; BHANSALI, U. S.; ALSHAREEF, H. N. Fabrication and characterization of all-polymer, transparent ferroelectric capacitors on flexible substrates. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 12, n. 12, p. 2225–2229, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 39.
- 46 SPAMPINATO, N. et al. Enhancing the ferroelectric performance of p(vdf-co-trfe) through modulation of crystallinity and polymorphism. *Polymer*, v. 149, p. 66 – 72, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 28, 30, 56 e 66.
- 47 PARK, Y. J. et al. Irreversible extinction of ferroelectric polarization in p(vdf-trfe) thin films upon melting and recrystallization. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 24, p. 242908, 2006. Citado na página 28.
- 48 FERNANDEZ, M. V.; SUZUKI, A.; CHIBA, A. Study of annealing effects on the structure of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers using waxes and saxs. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 20, n. 8, p. 1806–1811, 1987. Citado na página 29.
- 49 IKEDA, S.; SHIMOJIMA, Z.; KUTANI, M. Correlation between ferroelectric phase transition and crystallization behaviour of ferroelectric polymers. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 109, n. 1, p. 297–301, 1990. Citado na página 29.
- 50 ZENG, Z.-g. et al. Effect of crystallinity on polarization fatigue of ferroelectric p (vdf-trfe) copolymer films. *Chinese Journal of Polymer Science*, World Scientific, v. 27, n. 04, p. 479–485, 2009. Citado na página 29.
- 51 XIA, F. et al. Dependence of threshold thickness of crystallization and film morphology on film processing conditions in poly (vinylidene fluoride–trifluoroethylene) copolymer thin films. *Journal of applied physics*, AIP, v. 92, n. 6, p. 3111–3115, 2002. Citado na página 29.
- 52 TSUTSUMI, N. et al. Crystalline structures and ferroelectric properties of ultrathin films of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 483, n. 1, p. 340–345, 2005. Citado na página 29.
- 53 CHOI, Y.-Y. et al. Nanoscale piezoresponse of 70 nm poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) films annealed at different temperatures. *Physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, Wiley Online Library, v. 4, n. 3-4, p. 94–96, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 29, 30 e 67.
- 54 MAHDI, R. I.; GAN, W.; MAJID, W. Hot plate annealing at a low temperature of a thin ferroelectric p (vdf-trfe) film with an improved crystalline structure for sensors and actuators. *Sensors*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 14, n. 10, p. 19115–19127, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 29, 30 e 67.
- 55 MAO, D. et al. Optimization of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) films as non-volatile memory for flexible electronics. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 11, n. 5, p. 925–932, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.

- 56 FENG, T. et al. Temperature control of p(vdf-trfe) copolymer thin films. *Integrated Ferroelectrics*, Taylor Francis, v. 141, n. 1, p. 187–194, 2013. Citado na página 30.
- 57 LAU, K. et al. Effect of annealing temperature on the morphology and piezoresponse characterisation of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) films via scanning probe microscopy. *Advances in Condensed Matter Physics*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2013, 2013. Citado na página 30.
- 58 DUCROT, P.-H.; DUFOUR, I.; AYELA, C. Optimization of pvdf-trfe processing conditions for the fabrication of organic mems resonators. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 19426, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 71.
- 59 TOPRAK, A.; TIGLI, O. Comprehensive characterization of pvdf-trfe thin films for microelectromechanical system applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 28, n. 21, p. 15877–15885, 2017. Citado na página 30.
- 60 DUAN, C. gang et al. Comparison of the theoretical and experimental band structure of poly(vinylidene fluoride) crystal. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 61, n. 1, p. 81, 2003. Citado na página 31.
- 61 CHOI, J. et al. Changes in metallicity and electronic structure across the surface ferroelectric transition of ultrathin crystalline poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 80, p. 1328–1331, Feb 1998. Citado na página 31.
- 62 XIAO, J. et al. The effect of defects on the electronic structure of long chain ferroelectric polymers. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 106, n. 4, p. 044105, 2009. Citado na página 31.
- 63 HANNA, A. *Transport and Fatigue Properties of Ferroelectric Polymer P(VDF-TrFE) For Nonvolatile Memory Applications*. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) — King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal, 2012. Citado na página 31.
- 64 ZHAO, X. et al. Temperature dependence of electronic transport property in ferroelectric polymer films. *Applied Surface Science*, v. 316, p. 497 – 500, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 39.
- 65 ZHURAVLEV, M. Y. et al. Giant electroresistance in ferroelectric tunnel junctions. *Physical Review Letters*, APS, v. 94, n. 24, p. 246802, 2005. Citado na página 31.
- 66 PINTILIE, L. et al. Metal-ferroelectric-metal structures with schottky contacts. ii. analysis of the experimental current-voltage and capacitance-voltage characteristics of Pb (Zr,Ti) O<sub>3</sub> thin films. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 98, n. 12, p. 124104, 2005. Citado na página 31.
- 67 PINTILIE, L. et al. Ferroelectric polarization-leakage current relation in high quality epitaxial pb (zr, ti) o<sub>3</sub> films. *Physical Review B*, APS, v. 75, n. 10, p. 104103, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- 68 SZE, S. M.; NG, K. K. *Physics of semiconductor devices*. Hoboken: John wiley & sons, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 35.
- 69 HANNA, A. N. et al. Characterization of current transport in ferroelectric polymer devices. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 15, n. 1, p. 22–28, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 39.
- 70 BLOM, P. et al. Ferroelectric schottky diode. *Physical review letters*, APS, v. 73, n. 15, p. 2107, 1994. Citado na página 33.

- 71 XIA, F.; ZHANG, Q. Schottky emission at the metal polymer interface and its effect on the polarization switching of ferroelectric poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer thin films. *Applied physics letters*, AIP, v. 85, n. 10, p. 1719–1721, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 33, 38 e 58.
- 72 SIMMONS, J. Richardson-schottky effect in solids. *Physical Review Letters*, APS, v. 15, n. 25, p. 967, 1965. Citado na página 33.
- 73 ZAFAR, S. et al. The electronic conduction mechanism in barium strontium titanate thin films. *Applied physics letters*, AIP, v. 73, n. 24, p. 3533–3535, 1998. Citado na página 34.
- 74 MOIZ, S. A. et al. Space charge–limited current model for polymers. In: YILMAZ, F. (Ed.). *Conducting Polymers*. Rijeka: IntechOpen, 2016. Citado na página 36.
- 75 SCOTT, J. F. *Ferroelectric Memories*. Berlim: Springer-Verlag, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 76.
- 76 LEE, K.; RHEE, B. R.; LEE, C. Leakage current-voltage characteristics of ferroelectric thin film capacitors. *Journal of the Korean Physical Society*, Korean Physical Society; 1999, v. 38, n. 6, p. 723–728, 2001. Citado na página 36.
- 77 XIA, F.; ZHANG, Q. M. Influence of metal electrodes on the ferroelectric responses of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer thin films. *MRS Proceedings*, Cambridge University Press, v. 734, p. B9.20, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 39.
- 78 XIAO, Y. G. et al. Ferroelectric properties and leakage behavior in poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) ferroelectric thin films with additive diethyl phthalate. *Integrated Ferroelectrics*, Taylor Francis, v. 125, n. 1, p. 89–97, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 58.
- 79 FUJISAKI, S.; ISHIWARA, H.; FUJISAKI, Y. Low-voltage operation of ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer capacitors and metal-ferroelectric-insulator-semiconductor diodes. *Applied Physics Letters*, v. 90, p. 162902–162902, 04 2007. Citado na página 39.
- 80 GARCIA, V.; BIBES, M. Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 5, p. 4289, 2014. Citado na página 40.
- 81 MATSUO, H. et al. Switchable diode-effect mechanism in ferroelectric bifeo<sub>3</sub> thin film capacitors. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 118, n. 11, p. 114101, 2015. Citado na página 40.
- 82 GORBUNOV, A. V. et al. Switchable charge injection barrier in an organic supramolecular semiconductor. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 8, n. 24, p. 15535–15542, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 77.
- 83 THOMPSON, L. F. et al. *Introduction to microlithography*. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1983. Citado na página 42.
- 84 MADOU, M. J. *Manufacturing techniques for microfabrication and nanotechnology*. Boca Raton: CRC press, 2011. v. 2. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 53.
- 85 FRANSSILA, S. *Introduction to microfabrication*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 52.

- 86 MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2014. Citado na página 48.
- 87 ROE, R.-J. X-ray diffraction by polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley Online Library, p. 1–47, 2002. Citado na página 51.
- 88 LI, Y. et al. Study of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) as a potential organic high k gate dielectric. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, AVS, v. 25, n. 2, p. 275–280, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 64.
- 89 MICHAELSON, H. B. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of applied physics*, AIP, v. 48, n. 11, p. 4729–4733, 1977. Citado na página 57.
- 90 LI, Y. et al. A study of the optical and electronic properties of poly (vinylidene fluoride–trifluoroethylene) copolymer thin films. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 513, n. 1-2, p. 283–288, 2006. Citado na página 64.
- 91 BEN-DAVID, M.; ENGEL, L.; SHACHAM-DIAMAND, Y. Spectroscopic ellipsometry study of spin coated p (vdf-trfe-ctfe) thin films and p (vdf-trfe-ctfe)/pmma blends. *Microelectronic Engineering*, Elsevier, v. 171, p. 37–43, 2017. Citado na página 68.
- 92 ZHU, G. et al. Polarization fatigue in ferroelectric vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer films. *Applied physics letters*, AIP, v. 89, n. 10, p. 102905, 2006. Citado na página 69.
- 93 PUTZEYS, T.; WÜBBENHORST, M. Asymmetric polarization and hysteresis behaviour in ferroelectric p (vdf–trfe)(76: 24) copolymer thin films spatially resolved via limm. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 12, p. 7767–7774, 2015. Citado na página 69.